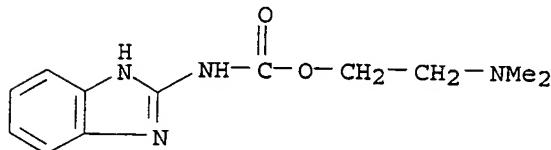
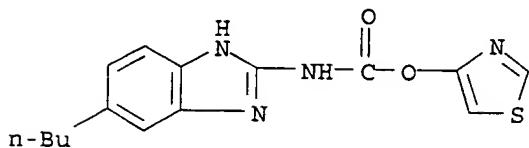


L15 ANSWER 485 OF 492 CAPLUS COPYRIGHT 2002 ACS
 ACCESSION NUMBER: 1971:551800 CAPLUS
 DOCUMENT NUMBER: 75:151800
 TITLE: Pesticidal benzimidazole carbamic ester derivatives
 PATENT ASSIGNEE(S): Dynachim S.ar.l.
 SOURCE: Fr., 77 pp.
 CODEN: FRXXAK
 DOCUMENT TYPE: Patent
 LANGUAGE: French
 FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1
 PATENT INFORMATION:

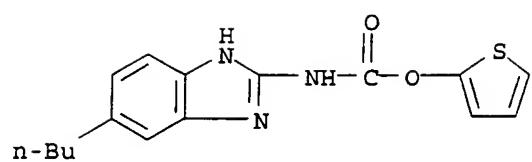
	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
AB	FR 2046114		19710305	FR	19700130
	4-Thiazolyl N-(5-butyl-2-benzimidazolyl)carbamate, 2-thienyl N-(5-butyl-2-benzimidazolyl)carbamate (I), 4-thiazolyl N-(5-butyl-1-methoxycarbonyl-2-benzimidazolyl)carbamate, Me or 2-(dimethylamino)ethyl N-[1-(2,6-dimethylmorpholinocarbonyl)-2-benzimidazolyl]carbamate, Me N-phenyl-N-(1-trichloromethanesulfenyl-2-benzimidazolyl)-carbamate, Me N-(2-benzimidazolyl)-N-phenylcarbamate, and other 2-benzimidazolylcarbamates are prepd. These compds. have anthelmintic and fungicidal activity. Thus, a mixt. of 2-amino-5-butylbenzimidazole, CHCl ₃ , and NaHCO ₃ is treated with 2-thienyl chloroformate to prep. I.				
IT	34093-73-7P 34104-92-2P 34104-93-3P	RL: SPN (Synthetic preparation); PREP (Preparation) (prepn. of)			
RN	34093-73-7	CAPLUS			
CN	Carbamic acid, 1H-benzimidazol-2-yl-, 2-(dimethylamino)ethyl ester (9CI) (CA INDEX NAME)				



RN 34104-92-2 CAPLUS
 CN Carbamic acid, (5-butyl-1H-benzimidazol-2-yl)-, 4-thiazolyl ester (9CI)
(CA INDEX NAME)



RN 34104-93-3 CAPLUS
 CN 2-Benzimidazolecarbamic acid, 5-butyl-, 2-thienyl ester (8CI). (CA INDEX NAME)



RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction.)

2.046.114

(21) N° d'enregistrement national
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

70.03249

BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE
PUBLICATION

(22) Date de dépôt..... 30 janvier 1970, à 12 h 30 mn.
(41) Date de la décision de délivrance 22 février 1971.
Publication de la délivrance B.O.P.I. — « Listes » n° 9 du 5-3-1971.

(51) Classification internationale (Int. Cl.).... C 07 d 49/00.
(71) Déposant : SOCIÉTÉ DYNACHIM, résidant en France (Paris).

Mandataire : Cabinet R. Baudin, 10, rue de la Pépinière, Paris (8^e).

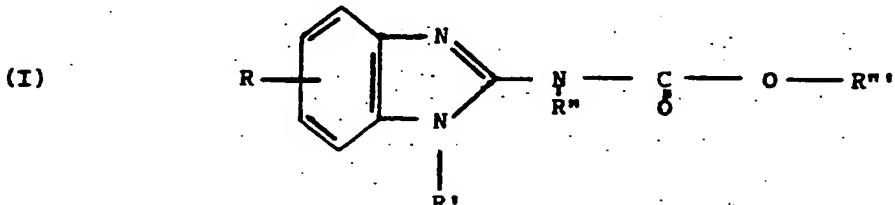
(54) Nouveaux composés carbamiques à usage pharmaceutique, vétérinaire et
agricole.

(72) Invention de :

(33) (32) (31) Priorité conventionnelle :

La présente invention se rapporte à des nouveaux esters carbamiques dérivés du benzimidazole et caractérisés par diverses substitutions ainsi que l'indique la formule générale (I) ci-après destinée à définir les composés visés par l'invention :

5



10

Dans cette formule R représente une à quatre substitutions facultatives pouvant être un ou des halogènes et/ou un ou des restes alcoyle et/ou aryle et/ou un ou des groupes alcoxy et/ou alcoylthio et/ou cyano et/ou nitro ;

15 R' représente un atome d'hydrogène ou un reste alcoyle ou alcényle ou aryle ou aralcoyle, ou un groupe méthylthio ayant ses atomes d'hydrogène remplacés par des halogènes quelconques semblables ou différents, ou un reste éthylthio ou vinylthio dont au moins deux atomes d'hydrogène sont remplacés par des halogènes semblables ou différents, ou un groupe suivant l'une des formules générales (II) ou (III) suivantes :



25 dans lesquelles A' représente un reste alcoyle, alcényle, aralcoyle, aralcényle, cycloalcoyle, cycloalcoylalcoyle, aryle, hétéroaryle, ou hétéroaralcoyle, ces restes pouvant, facultativement, porter un ou des halogènes et/ou un ou des groupes alcoxy et/ou nitro et/ou cyano ou un groupe dialcoylamino ou un reste hétérocyclique asoté rattaché par son 30 atome d'azote, ce reste hétérocyclique pouvant contenir, facultativement, un chânon oxygène ou un deuxième chainon azote et porter un ou des restes alcoyle et/ou cycloalcoyle contenant un à douze atomes d'azote ; A'' représente un atome d'hydrogène ou un reste alcoyle léger ; A' et A'' peuvent aussi représenter ensemble un groupe hydrocarboné divalent, saturé ou 35 non, ou un groupe hétéro-carboné comportant un atome de soufre, d'oxygène ou d'azote, les dits groupes pouvant, facultativement, porter un ou des restes alcoyle et/ou cycloalcoyle contenant un à douze atomes d'azote ; Y et Z sont semblables ou différents et représentent chacun un atome de soufre ou d'oxygène ; R''' représente un reste alcoyle, alcényle, aralcoyle, 40 aralcényle, phényle, naphtyle, cycloalcoyle, cycloalcoylalcoyle, furyle,

thiényle, pyridyle, thiazolyle, oxazolyle, isothiaz lyle, isoxaz lyle, u thiadiazolyle pouvant, facultativement, porter un ou plusieurs substituants choisis parmi les halogènes et/ou les restes alc yle et/ou phényle et/ou les groupes alcoxy et/ u alcoylthio et/ou cyano et/ou nitro 5 et/ou dialcoylamino.

R" représente un atome d'hydrogène ou un reste alcoyle ou un reste aryle tel qu'un reste phényle ou naphtyle ou hétéroaryle tel qu'un reste furyle, thiényle, pyridyle, thiazolyle, oxazolyle, isothiazolyle, isoxazolyle ou thiadiazolyle, pouvant, facultativement, porter un ou plusieurs 10 substituants choisis parmi les halogènes et/ou les restes alcoyle et/ou phényle et/ou les groupes alcoxy et/ou alcoylthio et/ou cyano et/ou nitro. R"" représente un reste alcoyle, alcényle, aralcoyle, aralcényle, cycloalcoyle, cycloalcoylalcoyle, phényle, naphtyle, furyle, thiényle, pyridyle, thiazolyle, oxazolyle, isothiazolyle, isoxazolyl ou thiadiazolyle pouvant 15 facultativement, porter un ou plusieurs substituants choisis parmi les halogènes et/ou les restes alcoyle et/ou phényle et/ou les groupes alcoxy et/ou alcoylthio et/ou cyano et/ou nitro et/ou dialcoylamino ou un reste hétérocyclique azoté relié par un atome d'azote, ce dernier pouvant contenir un chainon oxygène, ou un deuxième chainon azote et porter un ou des 20 restes alcoyle et/ou cycloalcoyle contenant un à douze atomes de carbone.

Lorsque R" représente un atomé d'hydrogène ou un reste alcoyle non substitué, R"" est obligatoirement un des restes hétéroaryles cités, substitué ou non, ou l'un des autres restes cités à la condition qu'il porte au moins un substituant azoté, cette obligation étant exclue lorsque R" 25 représente un groupe défini par la formule (II) dans laquelle A' est un reste portant un substituant azoté ou dans laquelle A' et A" forment ensemble un groupe divalent hétérocarboné substitué ou non.

Les composés ainsi définis possèdent d'intéressantes propriétés pesticides, plus spécialement anthélmintiques et antifongiques.

30 - L'invention vise les dits composés comme produits industriels nouveaux.

L'invention vise aussi toutes les applications, pharmaceutiques, vétérinaires, agricoles, industrielles et autres des dits composés.

Dans ces applications, les produits de l'invention peuvent être employés sous toutes les formes, soit seuls, soit réunis par deux ou plus ; ils peuvent aussi être employés sous forme de compositions liquides, plastiques ou solides.

Une composition peut être constituée par un ou plusieurs produits de l'invention, en mélange avec un ou plusieurs produits inertes et/ou un ou des produits possédant une ou des activités similaires ou étrangères à celles 40 faisant l'objet de l'invention.

Une composition liquide peut être, par exemple, une solution ou une suspension ou une dispersion dans l'eau ou dans un liquide approprié quelconque.

Une composition solide peut, par exemple, être présentée sous forme de poudre, de granulés, de comprimés, d'agglomérés ou de doses contenant l'une ou l'autre de ces formes.

Une composition plastique peut, par exemple, être une solution ou une suspension ou une dispersion dans un corps plastique tel qu'une graisse, une paraffine, une cire, une huile ou une substance résineuse et/ou adhésive ; elle peut constituer, par exemple, un liniment, une pommade, une crème, un baume, un onguent ou un emplâtre.

Les compositions peuvent être employées, par exemple, dans des aspersions, arrosages, épandages, irrigations, lavages, trempages, nébulisations, vaporisations ou fumigations effectués manuellement ou par des procédés instrumentaux motorisés ou non.

A titre d'exemples non limitatifs, il peut être cité des compositions comme suit :

- une solution ou une émulsion contenant un ou des produits de l'invention et destinée au traitement préventif ou curatif des feuilles, des fruits et des végétaux en général.

- une poudre sèche contenant un ou plusieurs produits de l'invention et destinée au traitement des semences en vue de les désinfecter et assurer la protection de la jeune plante après germination. Une telle poudre pourra contenir en outre un répulsif d'oiseau et/ou un insecticide et/ou un autre antiparasitaire pouvant agir en même temps que le ou les produits de l'invention.

- un engrais composé ou non contenant un ou des produits de l'invention destiné à la désinfection du sol et au traitement ou à la protection des plantes.

30 - un liquide contenant un agent propulsif, tel qu'un hydrocarbure fluoré, et un ou plusieurs produits de l'invention, le tout permettant la création d'aérosols destinés à la lutte contre les champignons parasites.

L'invention vise aussi la fabrication des composés susdéfinis.

Les composés définis par la formule (I) dans laquelle R' représente un atome d'hydrogène ou un reste hydrocarboné sont préparés suivant l'un des procédés suivants :

A - Le procédé consiste, dans un premier temps, dans l'action d'une S-alcoylisothiourée ou de l'un de ses sels de formule générale (IV) :



dans laquelle A représente un reste alcoyle léger, sur un ester haloformique de formule générale (V) :



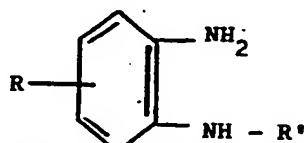
dans laquelle X représente un halogène et R'' un reste tel qu'il est défini à propos de la formule I.

On opère, en présence d'une base forte, stoéchiométriquement en excès, 10 telle qu'un hydroxyde alcalin ou alcalinoterreux.

Dans un deuxième temps, on acidifie le milieu réactionnel de façon à porter le pH, de préférence, entre 3 et 6 ; on ajoute alors une orthophénylène-diamine de formule générale (VI) :

15

(VI)



dans laquelle R et R' sont comme il a été dit à propos de la formule (I).

On opère, de préférence, dans un liquide inerte servant de solvant ou 20 support comme, par exemple, l'eau, un alcool, un éther-oxyde, un hydrocarbure, halogéné ou non, un composé hétérocyclique oxygéné ou un N,N-dialcoylamide ou encore un mélange de deux ou plus des liquides ci-dessus énumérés.

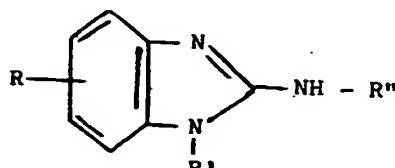
La réaction est conduite, de préférence, à une température égale ou 25 inférieure à celle de l'ambiente pendant la première phase et supérieure à celle-ci pendant la deuxième phase ; de préférence, la température, au cours de la deuxième phase, est comprise entre 40 et 120° C et est maintenue ainsi pendant une durée pouvant varier d'un cas à un autre mais généralement comprise entre 1/2 et 10 heures.

30 Le composé formé est séparé par l'un des procédés connus en synthèse organique comme, par exemple, la précipitation, la filtration ou l' extraction.

B - On fait agir un ester haloformique de formule générale (V) sur un amino-2 benzimidazole défini par la formule générale (VII) suivante :

35

(VII)



40 dans laquelle R, R' et R'' sont comme il a été dit précédemment.

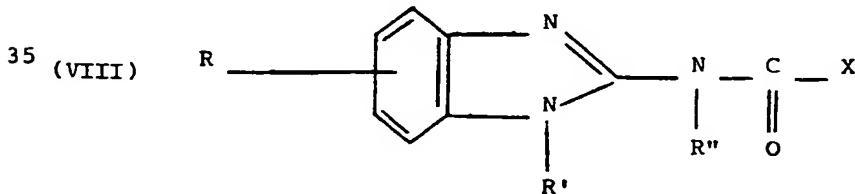
L'opération peut être effectuée dans un solvant ou support quelconque et notamment dans l'eau ; l'un des modes de préparation préférés de l'invention consiste toutefois à faire agir l'ester halogénoformique ou son dérivé sur l'aminobenzimidazole choisi en opérant dans un liquide inerte 5 anhydre en présence d'un accepteur d'acide tel que, par exemple, une amine tertiaire, un hétérocycle azoté ou un sel minéral basique (carbonate, borate, etc...).

L'accepteur d'acide peut être utilisé, soit en quantité équimoléculaire soit en excès, soit même constitué tout ou partie du liquide servant 10 de solvant ou support.

La température ambiante convient souvent mais il peut être intéressant d'utiliser une température inférieure pour modérer la réaction ou une température supérieure pour faciliter et/ou pour achever l'opération. La pression atmosphérique est généralement convenable mais il peut être fait 15 emploi d'une pression supérieure pour éliminer la durée de la fabrication.

Comme liquide inerte, on peut utiliser, par exemple, un hydrocarbure aliphatique, alicyclique ou aromatique, un hétérocycle oxygéné, un éther-oxyde, ou un hydrocarbure halogéné ou leurs mélanges. Il est généralement intéressant de choisir le liquide solvant ou support de telle façon que 20 l'halohydrate azoté ou l'halogénure métallique formés s'y trouvent insolubles et puissent être éliminés par filtration, le composé utile restant seul en solution et pouvant être ensuite séparé par un moyen connu tel que, par exemple, la précipitation ou la concentration. Le sel formé peut aussi être éliminé par un ou des lavages dans des conditions évitant l'hydrolyse 25 du composé utile ; la présence d'une petite proportion d'un acide ou d'une base peut parfois contribuer à faciliter le ou les lavages et/ou à purifier l'édit composé ; le ou les lavages sont préférablement effectués sur la solution contenant l'édit composé mais on peut aussi l'effectuer sur ce composé en l'absence de solvant.

30 Suivant une variante du procédé ci-dessus décrit, on fait agir un dihalogénure de carbonyle comme, par exemple, le phosgène, sur un aminobenzimidazole, conforme à la formule générale VII, de façon à obtenir un dérivé halocarbonylé correspondant à la formule VIII suivante :



dans laquelle R, R' et R'' sont comme il a été dit précédemment, X étant 40 un halogène.

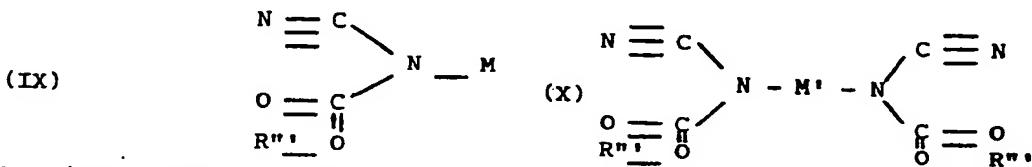
La réaction est faite, de préférence, dans un liquide inerte, comme il est dit un peu plus haut, et en présence d'un accepteur d'acide tel qu'une base azotée tertiaire ou une base minérale.

Dans un deuxième temps, on fait agir le composé représenté par la formule VIII, isolé ou non, sur un composé hydroxylé de formule générale $R'''-OH$, dans laquelle R''' est tel qu'il est dit à propos de la formule I, ou sur un dérivé O-métallique de ce composé hydroxylé comme, par exemple, un dérivé alcalin.

Lorsque la réaction a lieu sur le composé hydroxylé lui-même, il est préférable d'introduire, dans le milieu réactionnel, un accepteur d'acide tel qu'une base azotée tertiaire ou une base minérale. Ceci n'est pas nécessaire lorsqu'on opère avec le dérivé O-métallique du composé hydroxylé;

Le produit formé est ensuite séparé par un moyen connu et, notamment, en utilisant l'un de ceux ci-dessus exposés.

15 C - On fait agir, dans un premier temps, un ester halogénoformique, de formule générale V, ou un ester carbamique de formule générale $R'''-O-CO-O-R'''$, dans laquelle R''' est tel qu'il a déjà été dit, sur la cyanamide, ou sur un sel alcalin, alcalinoterreux ou de magnésium de la cyanamide, de façon à obtenir un dérivé cyanocarbamique de formule générale 20 (IX) ou (X) :



25 R''' étant comme il a été dit, M étant un métal alcalin et M' étant un métal alcalinoterreux ou le magnésium.

On opère, de préférence, en milieu aqueux basique ou neutre, c'est-à-dire possédant un pH compris entre 6 et 13 ou, mieux, entre 7 et 10 ; on maintient ce pH pendant toute l'opération en ajoutant, si besoin est, un peu d'une solution alcaline telle qu'une solution de soude ; lorsqu'on utilise la cyanamide, au lieu de l'un de ses sels, il est nécessaire d'ajouter une quantité de solution basique en quantité au moins suffisante pour obtenir l'un des dérivés métalliques cyanocarbamiques définis par les formules (IX) et (X).

35 On opère, de préférence, à la température ambiante ou à une température supérieure à celle-ci telle que de 30° C à la température d'ébullition du milieu ou, mieux entre 30 à 60° degrés ; la réaction est généralement complète en quelques minutes mais peut durer jusqu'à une ou deux heures en fonction des quantités mises en oeuvre.

40 Dans un deuxième temps, on ajoute, au dérivé cyanocarbamique obtenu,

une orthophénylène-diamine de formule (VII), précédemment donnée; l'addition est faite dans le milieu réactionnel résultat de la première opération, de préférence après une filtration destinée à éliminer les impuretés insolubles.

5 L'addition de l'orthophénylène-diamine est faite après acidification du milieu réactionnel par addition d'un acide fort ou moyennement fort tel que l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide acétique, l'acide formique, etc. On peut aussi employer l'orthophénylène-diamine à l'état de sel d'addition avec l'un de ces acides.

10 Le pH du milieu réactionnel est amené, de préférence, entre 1 et 5 ou, mieux, entre 2 et 4.

On opère, de préférence, entre 40° C et la température d'ébullition du milieu et, mieux, au-dessus de 70° C.

15 La réaction est complète en quelques minutes lorsque ces prescriptions sont observées et est accompagnée de la précipitation du produit désiré ; celui-ci est alors séparé par un moyen connu tel que la filtration, l'essorage ou l'extraction.

20 Bien entendu, l'une des deux phases ou l'ensemble des deux phases peut se faire sous pression, la température pouvant alors, dans la deuxième phase, être portée jusqu'à 130° C.

Les composés définis par la formule 1 dans laquelle R' représente un reste méthylthio, éthylthio ou vinylthio halogéné sont préparés souvent le procédé suivant :

25 On fait agir un halogénure de méthane, éthane ou éthylène-sulfényle halogéné de formule générale R" -X, X étant un halogène, sur un benzimidazole de formule générale I dans laquelle R' est un atome d'hydrogène ou sur l'un de ses dérivés N-métalliques comme, par exemple, un dérivé alcalin isolé ou non.

30 L'opération peut être effectuée dans un solvant ou support quelconque et, notamment dans l'eau ; l'un des modes de préparation préférés de l'invention, consiste toutefois à faire agir, l'halogénure de sulfényle sur le benzimidazole choisi en opérant dans un liquide inerte anhydre en présence d'un accepteur d'acide tel que, par exemple, une amine tertiaire, un hétérocycle azoté ou un sel minéral basique (carbonate, borate, etc.).

35 L'accepteur d'acide peut être utilisé, soit en quantité équimoléculaire, soit en excès, soit même constituer tout ou partie du liquide servant de solvant ou support.

La température ambiante convient le plus souvent mais il peut être intéressant d'utiliser une température inférieure pour modérer la réaction 40 ou une température supérieure pour faciliter et/ou pour achever l'opération.

La pression atmosphérique est généralement convenable mais il peut être fait emploi d'une pression supérieure pour diminuer la durée de la fabrication.

Comme liquide inerte on peut utiliser, par exemple, un hydrocarbure 5 aliphatique, alicyclique, ou aromatique, un hétérocycle oxygéné, un éther-oxyde ou un hydrocarbure halogéné ou leurs mélanges. Il est généralement intéressant de choisir le liquide solvant ou support de telle façon que l'halohydrate azoté ou l'halogénure métallique formés s'y trouvent insolubles et puissent être éliminés par filtration, le composé utile restant 10 seul en solution et pouvant être ensuite séparé par un moyen connu tel que, par exemple, la précipitation ou la concentration. Le sel formé peut aussi être éliminé par un ou des lavages dans des conditions évitant l'hydrolyse du composé utile ; la présence d'une petite proportion d'un acide ou d'une base peut parfois contribuer à faciliter le ou les lavages et/ou à purifier l'édit composé ; le ou les lavages sont préféablement effectués sur 15 la solution contenant l'édit composé mais on peut aussi l'effectuer sur ce composé en l'absence de solvant.

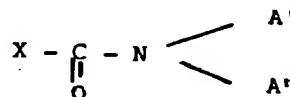
Les composés définis par la formule I dans laquelle R¹ représente un groupe carbamoyle défini par la formule II sont préparés suivant l'un 20 des procédés suivants :

A - On fait agir un isocyanate de formule générale A' -N=C=O, dans laquelle A' est tel qu'il est défini à propos de la formule II, sur un ester N-(benzimidazolyl-2) carbamique de formule générale I dans laquelle R¹ est un atome d'hydrogène.

25 B - On opère, de préférence, dans un liquide inerte servant de solvant ou support comme, par exemple, un éther-oxyde, un hydrocarbure halogéné ou non, un composé hétérocyclique oxygéné ou un N,N-dialcoylamide ou, encore, un mélange de deux ou plus des liquides ci-dessus énumérés.

C - On fait agir un halogénure de carbamoyle de formule générale (XI) 30 suivante :

(XI)



dans laquelle X est un halogène, A' et A'' étant comme il est dit à propos 35 de la formule II, sur un ester N-(benzimidazolyl-2) carbamique conforme à la formule générale I dans laquelle R¹ est un atome d'Hydrogène ou sur l'un de ses dérivés N-métalliques comme, par exemple, un dérivé alcalin.

On opère, de préférence, dans un liquide inerte comme il est dit à propos du procédé précédent.

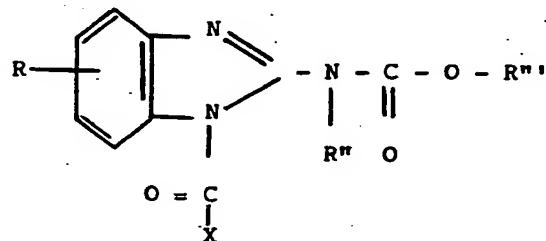
40 On peut opérer en présence d'une base azotée tertiaire suffisamment for-

te ou d'une base minérale.

C - On fait agir un dihalogénure de carbonyle comme, par exemple, le phosgène, sur un ester N-(benzimidazolyl-2) carbamique conforme à la formule générale I dans laquelle R' est un atome d'hydrogène ou un métal alcalin 5 par exemple, de façon à obtenir un dérivé halocarbonylé en position I comme dans la formule (XII) suivante :

10

(XII)



dans laquelle R, R'', R''' et X sont comme il a été dit précédemment.

15 La réaction est faite, de préférence, dans un liquide inerte comme il est dit à propos des procédés précédents. On opère en présence d'un accepteur d'acide tel qu'une base azotée tertiaire ou une base minérale, sauf lorsque R' est un métal.

Dans un deuxième temps, on fait agir, sur le composé correspondant à 20 la formule XIII, isolé ou non, un composé de formule générale A' -NH-A'', dans laquelle A' et A'' sont tels qu'il est dit à propos de la formule II.

Les composés définis par la formule I dans laquelle R' représente un groupe défini par la formule III sont préparés suivant l'un des procédés suivants :

25 A - On fait agir un ester halogénoformique ou de l'un de ses thiolo ou thionodérivés de formule générale X-CZ-Y-R''', X étant un halogène et R''' un reste tel que précédemment défini, sur un ester benzimidazole carbamique défini par la formule générale I dans laquelle R' est un atome d'hydrogène.

30 L'opération peut être effectuée dans un solvant ou support quelconque et notamment dans l'eau ; l'un des modes de préparation préférés de l'invention consiste toutefois à faire agir l'ester halogénoformique ou son dérivé sur le composé choisi en opérant dans un liquide inerte anhydre en présence d'un accepteur d'acide tel que, par exemple, une amine tertiaire, un 35 hétérocycle azoté ou un sel minéral basique (carbonate, borate, etc.).

L'accepteur peut être utilisé, soit en quantité équimoléculaire, soit en excès, soit même constituer tout ou partie du liquide servant de solvant ou support.

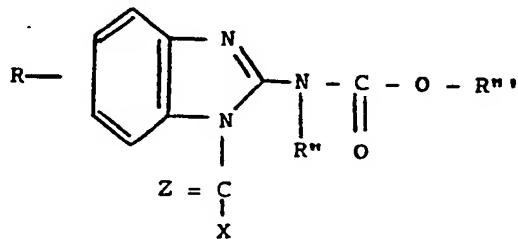
La température ambiante convient souvent mais il peut être intéressant 40 d'utiliser une température inférieure pour modérer la réaction ou une

température supérieure pour faciliter et/ou pour achever l'opération. La pression atmosphérique est généralement convenable mais il peut être fait emploi d'une pression supérieure pour éliminer la durée de la fabrication.

Comme liquide inerte, on peut utiliser, par exemple, un hydrocarbure 5 aliphatique, alicyclique ou aromatique, un hétérocycle oxygéné, un éther-oxyde ou un hydrocarbure halogéné ou leurs mélanges. Il est généralement intéressant de choisir le liquide solvant ou support de telle façon que l'halohydrate azoté ou l'halogénure métallique formés y trouvent insolubles et puissent être éliminés par filtration, le composé utile restant 10 seul en solution et pouvant être séparé par un moyen connu tel que, par exemple, la précipitation ou la concentration. Le sel formé peut aussi être éliminé par un ou des lavages dans des conditions évitant l'hydrolyse du composé utile ; la présence d'une petite proportion d'un acide ou d'une base peut parfois contribuer à faciliter le ou les lavages et/ 15 ou à purifier ledit composé ; le ou les lavages sont préférablement effectués sur la solution contenant ledit composé mais on peut aussi l'effectuer sur ce composé en l'absence de solvant.

B - On fait agir un dihalogénure de carbonyle comme, par exemple, le phosgène ou de carbothioyle comme, par exemple, le thiophosgène, sur un ester 20 N-(benzimidazolyl-2) carbamique conforme à la formule générale I dans laquelle R' est un atome d'hydrogène ou un métal, par exemple alcalin, de façon à obtenir un dérivé halocarbonylé en position 1 comme dans la formule XIII suivante :

25



30

dans laquelle R, R'', R''', Z et X sont comme il a été dit précédemment.

La réaction est faite, de préférence, dans un liquide inerte comme, par exemple, un éther-oxyde, un hydrocarbure halogéné ou non, un composé hétérocyclique oxygéné ou un N, N-dialcoylamide ; on opère en présence 35 d'un accepteur d'acide tel qu'une base azotée tertiaire ou une base minérale, sauf dans le cas où R' est un métal.

Dans un deuxième temps, on fait agir, sur le composé correspondant à la formule XIII, isolé ou non, un composé de formule générale R'''-YH dans laquelle R''' et Y sont tels qu'il est dit à propos de la formule III, en 40 opérant, de préférence, dans un liquide inerte et en présence d'un accep-

teur d'acide comme il a été dit précédemment.

Quelques exemples de préparation sont donnés ci-après dans l'unique but d'illustrer l'invention et sans qu'il en résulte une limitation de celle-ci.

5

Exemple 1

N-(butyl-5 benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-4

Dans 250 millilitres d'eau, on introduit 278 grammes (1 mole) de sulfate de S-méthylisothiourée ; on refroidit entre 0 et 2° C puis ajoute 164 grammes (1 mole) de chloroformiate de thiazolyle-4 ; on agite pendant 10 15 minutes en maintenant entre 0 et 2° C puis ajoute, peu à peu, une solution de soude caustique à 30° Bé jusqu'à ce que le pH soit voisin de 8 ; on constate une remontée de la température et on refroidit de façon à ne pas laisser dépasser 15° C ; on agite pendant 15 minutes lorsque l'addition est terminée puis on ramène le pH au voisinage de 5 au moyen d'acide acétique. On ajoute alors une solution constituée par 164 grammes (1 mole) de butyl-4 orthophénylène-diamine dans un litre d'éthanol ; on chauffe progressivement en réglant la température de façon à permettre au méthylmercaptan formé dans la réaction de s'échapper sans formation d'une mousse trop abondante ; lorsque la température du reflux est atteinte et que le dégagement de méthylmercaptan a cessé, on distille la majeure partie de l'éthanol ; on refroidit le milieu réactionnel et on le place en glacière jusqu'au lendemain. Le produit formé est séparé par filtration et lavé avec un peu d'éthanol aqueux ; on recristallise dans l'éthanol aqueux et sèche sous pression réduite.

15

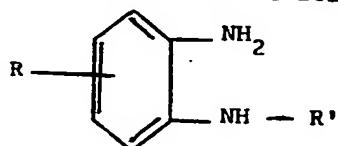
Exemple 2

Le tableau ci-après indique les composés qui peuvent être obtenus lorsque le chloroformiate de thiazolyle-4 est remplacé dans la réaction par un autre chloroformiate d'hétéroaryle.

.../...

Cloroformiate utilisé	:	Composition obtenu
	:	
5 - chloroformiate de furyle-2	:	N-(butyl-5 benzimidazolyl-2)
	:	carbamate de furyle-2
- chloroformiate de thiényle-2	:	N-(butyl-5 benzimidazolyl-2)
	:	carbamate de thiényle-2
- chloroformiate de chloro-5	:	N-(butyl-5 benzimidazolyl-2)
10 furyle-2	:	carbamate de chloro-5 furyle-2
- chloroformiate de chloro-5	:	N-(butyl-5 benzimidazolyl-2)
thiényle-2	:	carbamate de chloro-5 thiényle-2
- chloroformiate de méthyl-2	:	N-(butyl-5 benzimidazolyl-2)
thiazolyle-4	:	carbamate de méthyl-2 thiazolyle-4
15 - chloroformiate d'oxazolyle-4	:	N-(butyl-5 benzimidazolyl-2)
	:	carbamate d'oxazolyle-4
- chloroformiate de thiazolyle	:	N-(butyl-5 benzimidazolyl-2)
- 2	:	carbamate de thiazolyle-2
- chloroformiate d'oxazolyle-2	:	N-(butyl-5 benzimidazolyl-2)
20	:	carbamate d'oxazolyle-2
- chloroformiate de pyridyle-4	:	N-(butyl-5 benzimidazolyl-2)
	:	carbamate de pyridyle-4
- chloroformiate de (phényl-2	:	N-(butyl-5 benzimidazolyl-2)
thiazolyle-4)	:	carbamate de (phényl-2 thiazolyle-4)
25 - chloroformiate d'isothiazo-	:	N-(butyl-5 benzimidazolyl-2)
lyle-3	:	carbamate d'isothiazolyle-2
- chloroformiate de fluoro-5	:	N-(butyl-5 benzimidazolyl-2)
furyle-2	:	carbamate de fluoro-5 furyle-2
	:	
30	<u>Exemple 3</u>	

Le tableau ci-après indique les composés qui peuvent être obtenus lorsque la butyl-4 orthophénylène-diamine est remplacée dans la réaction par une autre orthophénylène diamine de formule générale :



Orthophénylène-diamine utilisée			Composé obtenu
5	R	R'	
Hydrogène	: Hydrogène	: N-(benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-4	
Méthyl-4	: Hydrogène	: N-(méthyl-5 benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-4	
10	:	:	
Diméthyl-4,5	: Hydrogène	: N-(diméthyl-4,5 benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-4	
Chloro-4	: Hydrogène	: N-(chloro-5 benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-4	
15	Dichloro-4,5	: Hydrogène	: N-(dichloro-4,5 benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-4
Ethoxy-4	: Hydrogène	: N-(éthoxy-5 benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-4	
20	Phényl-4	: Hydrogène	: N-(phényl-5 benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-4
Hydrogène	: Méthyl	: N-(méthyl-1 benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-4	
Hydrogène	: Butyl	: N-(butyl-1 benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-4	
25	Hydrogène	: Benzyl	: N-(benzyl-1 benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-4
Butyl-4	: Méthyl	: N-(butyl-5 méthyl-1 benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-4	
Chloro-4	: Méthyl	: N-(chloro-5 méthyl-1 benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-4	
30	:	:	
:	:	:	

Exemple 4

En remplaçant simultanément le chloroformiate de thiazolyle-4 par un autre chloroformiate d'hétéroaryle et la butyl-4 orthophénylène-diamine par une autre orthophénylène-diamine, on peut, notamment obtenir les composés suivants :

- N-(benzimidazolyl-2) carbamate de furyle-2
- N-(benzimidazolyl-2) carbamate de chlore-5 furyle-2
- 40 N-(bensimidazolyl-2) carbamate de méthyl-2 thiazolyle-4

N-(benzimidazolyl-2) carbamate de thiényle-2
 N-(benzimidazolyl-2) carbamate de fluoro-5 furyle-2
 N-(benzimidazolyl-2) carbamate d'oxazolyle-4
 N-(benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-2
 5 N-(benzimidazolyl-2) carbamate depyridyle-4
 N-(chloro-5 benzimidazolyl-2) carbamate de furyle-2
 N-(chloro-5 benzimidazolyl-2) carbamate de dichloro-5 furyle-2
 N-(chloro-5 benzimidazolyl-2) carbamate de méthyl-2 thiazolyle-4
 N-(chloro-5 benzimidazolyl-2) carbamate de thiényle-2
 10 N-(chloro-5 benzimidazolyl-2) carbamate de fluoro-5 furyle-2
 N-(chloro-5 benzimidazolyl-2) carbamate d'oxazolyle-4
 N-(chloro-5 benzimidazolyl-2) carbamate de pyridyle-4
 N-(dichloro-4, 5 benzimidazolyl-2) carbamate de furyle-2
 N-(dichloro-4, 5 benzimidazolyl-2) carbamate de chloro-5 furyle-2
 15 N-(dichloro-4, 5 benzimidazolyl-2) carbamate de méthyl-2 thiazolyle-4
 N-(dichloro-4, 5 benzimidazolyl-2) carbamate de thiényle-2
 N-(dichloro-4, 5 benzimidazolyl-2) carbamate de fluoro-5 furyle-2
 N-(dichloro-4, 5 benzimidazolyl-2) carbamate d'oxazolyle-4
 N-(dichloro-4, 5 benzimidazolyl-2) carbamate de pyridyle-4

20

Exemple 5N-(butyl-5 benzimidazolyl-2) carbamate de thiényle-2Technique A

Dans 250 millilitres de chloroforme anhydre, on introduit 18,9 grammes (0,1 mole) d'amino-2 butyl-5 benzimidazole ; on ajoute 8,4 grammes (0,1 25 mole) de bicarbonate de sodium sec en poudre fine puis, en agitant fortement, on introduit peu à peu 16,9 grammes (0,1 mole) de chloroformiate de thiényle. On agite pendant deux heures puis porte au reflux pendant deux heures ; on abandonne jusqu'au lendemain, élimine le chlorure de sodium par filtration et évapore le solvant au bain-marie sous pression réduite ; 30 le résidu est lavé avec un peu de pentane et séché sous vide.

Suivant une variante de la technique ci-dessus, on remplace le bicarbonate de sodium par 10,1 grammes (0,1 mole) de triéthyl-amine, le solvant étant alors le benzène ou le dioxanne.

Technique B

35 Dans 2 litres de benzène, on introduit ; 189 grammes (1 mole) d'amino-2 butyl-5 benzimidazole et 101 grammes (1 mole) de triéthylamine ; on refroidit entre 0° et 5° C et ajoute peu à peu un litre de benzène dans lequel on a dissout 100 grammes (1 mole) de phosgène ; on agite encore pendant une heure en laissant venir la température vers 2 / 25° C puis on filtre, à l'abri de l'air humide, pour éliminer le chlorhydrate de triéthylamine

on ajoute alors, peu à peu, au filtrat 116 grammes (1 mole) de thiénoxyde de sodium en agitant énergiquement; on porte ensuite pendant une heure au reflux puis filtre pour éliminer le chlorure de sodium et distille ensuite le benzène sous pression réduite ; on lave deux fois au pentane et 5 sèche sous vide.

Suivant une variante de la technique ci-dessus, on remplace le phénoxyde de sodium par 94 grammes (1 mole) de phénol et 101 grammes (1 mole) de triéthylamine.

Exemple

10 Le tableau ci-après indique les composés qui peuvent être obtenus lorsqu'on utilise, suivant l'une des deux techniques de l'exemple 5 un ester chloroformique de formule Cl-CO-O-R'' ou un composé hydroxylé de formule R''-OH ou son dérivé alcalin.

15	R''	:	Composé obtenu
		:	
	Chloro-5 furyle-2	:	$\text{N-(butyl-5 benzimidazolyl-2) carbamate de chloro-5 furyle-2}$
	chloro-5 thiényle-2	:	$\text{N-(butyl-5 benzimidazolyl-2) carbamate de chloro-5 thiényle-2}$
20	méthyl-2 thiazolyle-4	:	$\text{N-(butyl-5 benzimidazolyl-2) carbamate de méthyl-2 thiazolyle-4}$
	oxazolyle-4	:	$\text{N-(butyl-5 benzimidazolyl-2) carbamate d'oxazolyle-4}$
25	thiazolyle-2	:	$\text{N-(butyl-5 benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-2}$
	oxazolyle-2	:	$\text{N-(butyl-5 benzimidazolyl-2) carbamate d'oxazolyle-2}$
	pyridyle-4	:	$\text{N-(butyl-5 benzimidazolyl-2) carbamate de pyridyle-4}$
30	phényl-2 thiazolyle-4	:	$\text{N-(butyl-5 benzimidazolyl-2) carbamate de (phényl-2 thiazolyle-4)}$
	isothiazolyle-3	:	$\text{N-(butyl-5 benzimidazolyl-2) carbamate d'isothiazolyle-3}$
35	fluoro-5 furyle-2	:	$\text{N-(butyl-5 benzimidazolyl-2) carbamate de fluoro-5 furyle-2}$

Exemple 6

$\text{N-(butyl-5 benzimidazolyl-2) carbamate de thiényle-2}$

Technique A

Dans 500 millilitres d'eau, on introduit 50 grammes (1,2 mole) de cyanamide en solution dans 50 millilitres d'eau et 157 grammes (1 mole) de chl rof rmiate de thiényle ; on ajoute, doucement, une solution aqueuse concentrée de soude contenant 80 grammes (2 moles) de soude et accorde le pH au voisinage de 8 par un complément de solution de soude ; on maintient la température entre 40 et 45° C pendant l'addition de la soude en refroidissant par un courant d'eau glacée ou par un bain de glace.

On maintient ainsi pendant encore 30 minutes puis ajoute 164 grammes (1 mole) de butyl-4 orthophénylène-diamine et accorde le pH au voisinage de 3,5 par addition d'acide chlorhydrique ; on chauffe vers 95° C pendant 30 minutes puis refroidit vers 50° C et filtre ; on recueille ainsi le produit formé qu'on lave à l'eau chaude puis sèche sous vide ; on lave le produit sec au pentane et sèche à nouveau sous vide.

Technique B

15 Dans 600 millilitres d'eau, on introduit 158 grammes (1,3 mole) de cyanamide calcique et ajoute, en agitant énergiquement, 157 grammes (1 mole) de chloroformiate de thiényle en refroidissant par un courant d'eau glacée ou par un bain de glace de façon à ne pas dépasser 40° C ; on accorde le pH à 8,5 par addition d'un peu de soude en solution aqueuse et aban-
20 donne, en agitant, pendant une heure ; on filtre et ajoute alors 164 grammes (1 mole) de butyl-4 orthophénylène-diamine ; on accorde le pH au voisinage de 3 par addition d'acide chlorhydrique ; on porte à 95° C pendant 30 minutes puis refroidit vers 60° C et sépare le produit formé par filtration. On lave à l'eau chaude et termine comme dans le cas précédent.

25

Exemple

Le tableau ci-après indique les composés qui peuvent être obtenus lorsqu'on utilise, suivant l'une des deux techniques de l'exemple 6 un ester chlbroformique de formule $\text{Cl}-\text{CO}-\text{O}-\text{R}''$.

R ⁿ	Composé obtenu
5	: N-(butyl-5 benzimidazolyl-2) carbamate de : thiazolyle-4
Thiazolyle-2	: N-(butyl-5 benzimidazolyl-2) carbamate de : thiazolyle-2
Furyle-2	: N-(butyl-5 benzimidazolyl-2) carbamate de : furyle-2
10	: N-(butyl-5 benzimidazolyl-2) carbamate de : chloro-5 furyle-2
Chloro-5 furyle-2	: N-(butyl-5 benzimidazolyl-2) carbamate de : chloro-5 furyle-2
Fluoro-5 furyle-2	: N-(butyl-5 benzimidazolyl-2) carbamate de : Fluoro-5 furyle-2
15	: N-(butyl-5 benzimidazolyl-2) carbamate de : thiényle-2
Chloro-5 thiényle-2	: N-(butyl-5 benzimidazolyl-2) carbamate de : chloro-5 thiényle-2
Oxazolyle-2	: N-(butyl-5 benzimidazolyl-2) carbamate de : oxazolyle-2
20	: N-(butyl-5 benzimidazolyl-2) carbamate de : oxazolyle-4
Oxazolyle-4	: N-(butyl-5 benzimidazolyl-2) carbamate de : oxazolyle-4
Pyridyle-4	: N-(butyl-5 benzimidazolyl-2) carbamate de : pyridyle-4
25	: N-(butyl-5 benzimidazolyl-2) carbamate de : (méthyl-2 thiazolyle-4)
Phényl-2 thiazolyle-4	: N-(butyl-5 benzimidazolyl-2) carbamate de : phényl-2 thiazolyle-4
Isothiazolyle-3	: N-(butyl-5 benzimidazolyl-2) carbamate : d'isothiazolyle-3
30	:

Exemple 7

N-(butyl-5 trichlorométhane-sulfényl-1 benzimidazolyl-2) carbamate de
thiazolyle-4

35 Dans 400 millilitres de dioxane anhydre, on introduit 31,7 grammes (0,1 mole) de N-(butyl-5 benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-4 ; on refroidit vers 15° C et, tout en agitant, on ajoute doucement 18,6 grammes (0,1 mole) de perchlorométhylmercaptan ; on continue à refroidir et ajoute peu à peu 10,1 grammes (0,1 mole) de triéthylamine ; on chauffe 40 doucement de façon à atteindre un léger reflux en une heure puis filtre

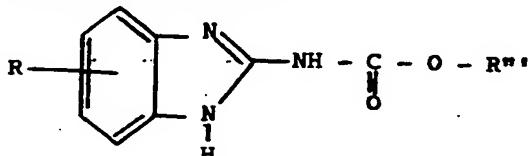
pour éliminer le chlorhydrate de triéthylamine ; on lave le résidu au dioxane bouillant et réunit les fractions liquides, le dioxane est évaporé sous pression réduite ; on lave avec un peu de pentane et sèche sous pression réduite.

5

Exemple 8

Le tableau ci-dessous indique les composés qui peuvent être obtenus lorsque le N-(butyl-5 benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-4 est remplacé dans la réaction par un autre ester benzimidazole-carbamique correspondant à la formule générale suivante :

10



15

ester benzimidazole-
carbamique utilisé :
: :
R : R'' : :
: : : :
: : : : Composé obtenu

20	Hydrogène	: Thiazolyle-4	: N-(trichlorométhane-sulfényl-1
		: : benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-	
		: : 4	
	Chloro-5	: thiazolyle-4	: N-(chloro-5 trichlorométhane-sulfényl-1
		: : benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-	
25		: : le-4	
	Butyl-4	: isothiazolyle	: N-(butyl-4 trichlorométhane-sulfényl ben-
		: : zimidazolyl-2) carbamate d'isothiazolyle	
	Hydrogène	: Pyridyle-4	: N-(trichlorométhane-sulfényl-1 benzimid-
		: : azolyl-2) carbamate de pyridyle-4	
30	Hydrogène	: Thiényle-2	: N-(trichlorométhane-sulfényl-1 benzimid-
		: : azolyl-2) carbamate de thiényle-2	
	Hydrogène	: Furyle-2	: N-(trichlorométhane-sulfényl-1 benzimid-
		: : azolyl-2) carbamate de furyle-2	
	Hydrogène	: chloro-4	: N-(trichlorométhane-sulfényl-1
35		: phényle	: benzimidazolyl-2) carbamate de chloro-4
		: : phényle	
	Hydrogène	: méthoxy-4	: N-(trichlorométhane-sulfényl-1
		: : benzimidazolyl-2) carbamate de	
40		: : méthoxy-4 phényle	

Exemple 9

Le tableau ci-dessous indique les composés qui peuvent être obtenus lorsque le chlorure de trichlorométhane-sulfényle est remplacé dans la réaction par un autre chlorure sulfényle de formule générale Cl-S-Z'.

5

	Chlorure	:	utilisé	:	Composé obtenu
10		:			
	- $\text{CCl}_2-\text{CCl}_2\text{H}$:	N- <u>/</u> butyl-5 (tétrachloro-1,1,2,2 éthane-sulfényle)		
			: -1 benzimidazolyl-2 <u>/</u> carbamate de thiazolyle-4		
	- CPCl_2	:	N-(butyl-5 dichlorofluorométhane-sulfényle-1		
			: benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-4		
15	- CF_2-CClFH	:	N- <u>/</u> butyl-5 (chloro-2 trifluoro-1,1,2 éthane-		
			: sulfényle)-1 benzimidazolyl-2 <u>/</u> carbamate de thiazo-		
			: lyle-4		
	- CCl=CClH	:	N- <u>/</u> butyl-5 (dichloro-1,2 éthylène-sulfényle)-1		
			: benzimidazolyl-2 <u>/</u> carbamate de thiazolyle-4		
20	- CCl=CCl_2	:	N- <u>/</u> butyl-5 (trichloro-1,2,2 éthylène-sulfényle)-1		
			: benzimidazolyl-2 <u>/</u> carbamate de thiazolyle-4		
		:			

Exemple 10N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-4

25 Dans 5 litres de chloroforme, on introduit 261 grammes (1 mole) de N-(benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-4 puis, en agitant énergiquement, on ajoute peu à peu 99 grammes (1 mole) d'isocyanate de butyle et continue à agiter pendant une heure ; on élimine le chloroforme par évaporation sous pression réduite ; le résidu est lavé deux fois au pentane et 30 séché sous vide.

Exemple 11

Le tableau ci-après indique les composés qui peuvent être obtenus lorsque l'isocyanate de butyle est remplacé dans la réaction de l'exemple 10 par un autre isocyanate de formule générale A'-N=C=O.

35

	Isocyanate utilisé :	Composé obtenu
	A'	
40	méthyle	: N-(méthylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)

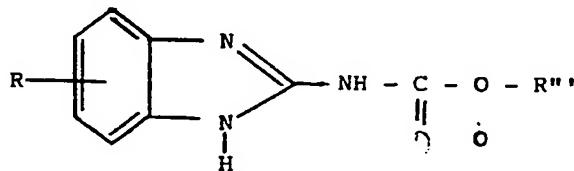
	: carbamate de thiazolyle-4
éthyle	: N-(éthylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
	: carbamate de thiazolyle-4
propyle	: N-(propylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
5	: carbamate de thiazolyle-4
isopropyle	: N-(isopropylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
	: carbamate de thiazolyle-4
trichlorométhyle	: N-(trichlorométhylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
	: carbamate de thiazolyle-4
10 allyle	: N-(allylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
	: carbamate de thiazolyle-4
cyclopentyle	: N-(cyclopentylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
	: carbamate de thiazolyle-4
cyclohexyle	: N-(cyclohexylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
15	: carbamate de thiazolyle-4
cyclohexylméthyle	: N-(cyclohexylméthylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
	: carbamate de thiazolyle-4
phényle	: N-(phénylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
	: carbamate de thiazolyle-4
20 benzyle	: N-(benzylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
	: carbamate de thiazolyle-4
furyle-2	: N- <u>/</u> (furyl-2) carbamoyl-1 benzimidazolyl-2 <u>/</u>
	: carbamate de thiazolyle-4
thienyle-2	: N- <u>/</u> (thiényl-2) carbamoyl-1 benzimidazolyl-2 <u>/</u>
25	: carbamate de thiazolyle-4
thiazolyle-4	: N- <u>/</u> (thiazolyl-4) carbamoyl-1 benzimidazolyl-2 <u>/</u>
	: carbamate de thiazolyle-4
oxazolyle-4	: N- <u>/</u> (oxazolyl-4) carbamoyl-1 benzimidazolyl-2 <u>/</u>
	: carbamate de thiazolyle-4
30 thiazolyle-2	: N- <u>/</u> (thiazolyl-2) carbamoyl-1 benzimidazolyl-2 <u>/</u>
	: carbamate de thiazolyle-4
pyridyle-4	: N- <u>/</u> (pyridyl-4) carbamoyl-1 benzimidazolyl-2 <u>/</u>
	: carbamate de thiazolyle-4
o-tolyle	: N(o-tolylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
35	: carbamate de thiazolyle-4
p-tolyle	: N-(p-tolylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
	: carbamate de thiazolyle-4
méthyl-2 cyclohexy- le	: N- <u>/</u> (méthyl-2 cyclohexyl) carbamoyl-1
40 méthoxy-4 phényle	: benzimidazolyl-2 <u>/</u> carbamate de thiazolyle-4
	: N- <u>/</u> (méthoxy-4 phényl) carbamoyl-1 benzimidazolyl-2 <u>/</u>

	: carbamate de thiazolyle-4
méthoxy-4 phényle	: N- / (méthoxy-4 phényl) carbamoyl-1 benzimidazolyl- : 2 / carbamate de thiazolyle-4
méthoxy-4 cyclohex-	: N- / (méthoxy-4 cyclohexyl) carbamoyl-1
5 xyle	: benzimidazolyl-2 / carbamate de thiazolyle-4
fluoro-2 phényle	: N- / (fluoro-2 phényl) carbamoyl-1 benzimidazolyl-2 / : carbamate de thiazolyle-4
chloro-2 phényle	: N- / (chloro-2 phényl) carbamoyl-1 benzimidazolyl-2 / : carbamate de thiazolyle-4
10 cyano-4 phényle	: N- / (cyano-4 phényl) carbamoyl-1 benzimidazolyl-2 / : carbamate de thiazolyle-4
nitro-4 phényle	: N- / (nitro-4 phényl) carbamoyl-1 benzimidazolyl-2 / : carbamate de thiazolyle-4
chloro-5 furyle-2	: N- / (chloro-5 furyl-2) carbamoyl-1 benzimidazolyl-2 / : carbamate de thiazolyle-4
15	
chloro-5 thiényle	-2: N- / (chloro-5 thiényl-2) carbamoyl-1 benzimidazolyl-2 / : carbamate de thiazolyle-4
fluoro-5 furyle-2	: N- / (fluoro-5 furyl-2) carbamoyl-1 benzimidazole- : 1yl-2 / carbamate de thiazolyle-4
20	:

Exemple 12

Le tableau ci-dessous indique les composés qui peuvent être obtenus lorsque le N-(benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-4 est remplacé dans la réaction de l'exemple 10 par un autre ester benzimidazole-carbamique de formule générale :

30



benzimidazole utilisé :

	: Composé obtenu
R : R''	:
35	:
Hydrogène : furyle-2	: N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
:	: carbamate de furyle-2
Hydrogène : thiényle-2	: N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
:	: carbamate de thiényle-2
40 Hydrogène : chloro-5	: N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)

: furyle-2 : carbamate de chloro-5 furyle-2
 Hydrogène : pyridyle-4 : N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
 : : carbamate de pyridyle
 Hydrogène : oxaz lyle-4: N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
 5 : : carbamate d'oxazolyle-4
 Méthyl-5 : thiazolyle : N-(méthyl-5 butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
 : -4 : carbamate de thiazolyle-4
 butyl-5 : furyle-2 : N-(butyl-5 butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
 : : carbamate de furyle-2
 10 butyl-5 : thiényle-2 : N-(butyl-5 butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
 : : carbamate de thiényle-2
 butyl-5 : chloro-5 : N-(butyl-5 butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
 : furyle-2 : carbamate de chloro-5 furyle-2
 butyl-5 : pyridyle-4 : N-(butyl-5 butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
 15 : : carbamate de pyridyle-4
 butyl-5 : oxazolyle-4 :N-(butyl-5 butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
 : : carbamate d'oxazolyle-4
 : : :

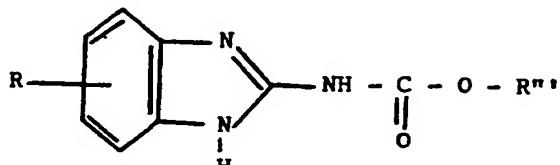
Exemple 13

20 N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-4
procédé A - dans 2 litres de benzène, on introduit 261 grammes (1 mole) de N-(benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-4 et 202 grammes (2 moles) de triéthylamine ; on refroidit entre 0 et 5° C et ajoute peu à peu un litre de benzène dans lequel on a dissout 100 grammes (1 mole) de phos-
 25 gène ; on agite encore pendant une heure en laissant venir la température vers 20/25° C ; on ajoute alors, peu à peu, au filtrat 73 grammes (1 mole) de monobutylamine en agitant énergiquement ; on porte ensuite pendant une heure au reflux puis élimine le chlorhydrate de triéthylamine par filtration et le benzène par distillation sous pression réduite ; on
 30 recueille le produit qu'on lave deux fois au pentane et sèche sous vide.
Procédé B - dans 3 litres de benzène, on introduit 261 grammes (1 mole) de N-(benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-4 méthyle puis, en agitant énergiquement, on ajoute peu à peu 101 grammes (1 mole) de triéthylamine et ensuite, 136 grammes (1 mole) de chlorure de N-butyl carbamoyle ; on
 35 refroidit, si besoin de façon à ne pas dépasser une température de 30 à 35° C ; on continue à agiter pendant 3 heures ; on élimine le chlorhydrate de triéthylamine par filtration et le benzène par évaporation sous pression réduite ; on recueille le produit qu'on lave deux fois au pentane et sèche sous vide.

Exemple 14

Le tableau ci-après indique les composés qui peuvent être obtenus lorsque le N-(benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-4 est remplacé dans les réactions de l'exemple 13 par un autre ester benzimidazole-carbamoïque de formule générale :

5



10

Benzimidazole utilisé		Composé obtenu
R	: R''	
:	:	
15	Hydrogène : Furyle-2	: N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
	:	: carbamate de furyle-2
	Hydrogène : Thiényle-2	: N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
	:	: carbamate de thiényle-2
	Hydrogène : chloro-5	: N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
20	: furyle-2	: carbamate de chloro-5 furyle-2
	Hydrogène : Pyridyle-4	: N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
	:	: carbamate de pyridyle-4
	Hydrogène : Oxazolyle-4	: N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
	:	: carbamate d'oxazolyle-4
25	Méthyl-5 : Thiazolyle-4	: N-(méthyl-5 butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
	:	: carbamate de thiazolyle-4
	Méthyl-5 : Furyle-2	: N-(méthyl-5 butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
	:	: carbamate de furyle-2
	Chloro-5 : Thiazolyle-4	: N-(chloro-5 butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
30	:	: carbamate de thiazolyle-4
	Chloro-5 : Furyle-2	: N-(chloro-5 butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
	:	: carbamate de furyle-2
	Dichloro- : Thiazolyle-4	: N-(dichloro-4, 5 butylcarbamoyl-1 benzimidazo- 4, 5 :
		: lyl-2) carbamate de thiazolyle-4
35	Dichloro- : Furyle-2	: N-(dichloro-4, 5 butylcarbamoyl-1 benzimidazo- 4, 5 :
		: lyl-2) carbamate de furyle-2
	Butyl-5 : Thiazolyle-4	: N-(butyl-5 butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
	:	: carbamate de thiazolyle-4
	Butyl-5 : Furyle-2	: N-(butyl-5 butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
40	:	: carbamate de furyle-2

Butyl-5	Thiényle-2	: N-(butyl-5 butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
	:	: carbamate de thiényle-2
Butyl-5	Chloro-5	: N-(butyl-5 butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
	: furyle-2	: carbamate de chloro-5 furyle-2
5 Butyl-5	Pyridyle-4	: N-(butyl-5 butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
	:	: carbamate de pyridyle-4
Butyl-5	Oxazolyle-4	: N-(butyl-5 butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
	:	: carbamate d'oxazolyle-4
	:	:

10

Exemple 15

Le tableau ci-après indique les composés qui peuvent être obtenus lorsque la monobutylamine ou le chlorure de N-butyl-carbamoyle sont remplacés dans les réactions de l'exemple 13 par une autre amine de formule générale $A'-NH_2$ ou par un autre chlorure de carbamoyle de formule générale $A'-NH-CO-Cl$.

amine ou chlorure :

<u>utilisés</u>	:	Composé obtenu
A'	:	

20	Méthyle	: N-(méthylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-4
	Ethyle	: N-(éthylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-4
25	Propyle	: N-(propylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-4
	Isopropyle	: N-(isopropylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-4
	Trichlorométhyle	: N-(trichlorométhylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-4
30	Allyle	: N-(allylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-4
	Cyclopentyle	: N-(cyclopentylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-4
	Cyclohexyle	: N-(cyclohexylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-4
35	Cyclohexylméthyle	: N-(cyclohexylméthylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-4
	Phényle	: N-(phénylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-4
40	Benzyle	: N-(benzylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-4

	Furyle-2	: N- <u>/</u> (furyl-2) carbamoyl-1 benzimidazolyl-2 <u>/</u>
		: carbamate de thiazolyle-4
	Thiényle-2	: N- <u>/</u> (thiényl-2) carbamoyl-1 benzimidazolyl-2 <u>/</u>
		: carbamate de thiazolyle-4
5	Thiazolyle-4	: N- <u>/</u> (thiazolyl-4) carbamoyl-1 benzimidazolyl-2 <u>/</u>
		: carbamate de thiazolyle-4
	Oxazolyle-4	: N- <u>/</u> (oxazolyl-4) carbamoyl-1 benzimidazolyl-2 <u>/</u>
		: carbamate de thiazolyle-4
	Thiazolyle-2	: N- <u>/</u> (thiazolyl-2) carbamoyl-1 benzimidazolyl-2 <u>/</u>
10		: carbamate de thiazolyle-4
	p-tolyle	: N-(p-tolylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
		: carbamate de thiazolyle-4
	Méthyl-2 cyclohexyle	: N- <u>/</u> (méthyl-2 cyclohexyl) carbamoyl-1 benzimidazo-
		: lyl-2 <u>/</u> carbamate de thiazolyle-4
15	Méthoxy-4 phényle	: N- <u>/</u> (méthoxy-4 phényl) carbamoyl-1 benzimidazolyl-2 <u>/</u>
		: carbamate de thiazolyle-4
	Méthoxy-4 cyclohexyle	: N- <u>/</u> (méthoxy-4 cyclohexyl) carbamoyl-1 benzimidazo-
		: lyl-2 <u>/</u> carbamate de thiazolyle-4
	Fluoro-2 phényle	: N- <u>/</u> (fluoro-2 phényl) carbamoyl-1 benzimidazolyl-2 <u>/</u>
20		: carbamate de thiazolyle-4
	Chloro-2 phényle	: N- <u>/</u> (chloro-2 phényl) carbamoyl-1 benzimidazolyl-2 <u>/</u>
		: carbamate de thiazolyle-4
	Cyano-4 phényle	: N- <u>/</u> (cyano-4 phényl) carbamoyl-1 benzimidazolyl-2 <u>/</u>
		: carbamate de thiazolyle-4
25	Nitro-4 phényle	: N- <u>/</u> (nitro-4 phényl) carbamoyl-1 benzimidazolyl-2 <u>/</u>
		: carbamate de thiazolyle-4
	Chloro-5 furyle-2	: N- <u>/</u> (chloro-5 furyl-2) carbamoyl-1 benzimidazolyl-2 <u>/</u>
		: carbamate de thiazolyle-4
	Chloro-5 thiényle-2	: N- <u>/</u> (chloro-5 thiényl-2) carbamoyl-1 benzimidazolyl
30		: -2 <u>/</u> carbamate de thiazolyle-4
	fluoro-5 furyle-2	: N- <u>/</u> (fluoro-5 furyl-2) carbamoyl-1 benzimidazolyl
		: -2 <u>/</u> carbamate de thiazolyle-4
		:
		<u>Exemple 16</u>
35	<u>N-(butyl-5 méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-4</u>	
	Dans 300 millilitres de chloroforme anhydre, on introduit 31,7 grammes (0,1 mole) de N-(butyl-5 benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-4 ; on ajoute 8,4 grammes (0,1 mole) de bicarbonate de sodium sec en poudre fine puis, en agitant fortement, on introduit peu à peu 9,5 grammes (0,1 mole)	
40	de chloroformiate de méthyle. On agite pendant deux heures puis porte	

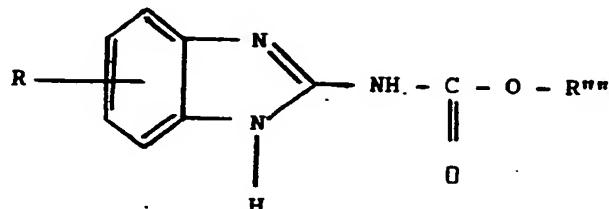
au reflux pendant deux heures ; on abandonne jusqu'au lendemain, élimine le chlorure de sodium par filtration et évapore le solvant au bain-marie sous pression réduite ; le résidu est lavé avec un peu de pentane et séché sous vide.

5 Suivant une variante du procédé ci-dessus, on remplace le bicarbonate de sodium par 10,1 grammes (0,1 mole) de triéthylamine, le solvant étant alors le benzène ou le dioxane.

Exemple 17

Le tableau ci-dessous indique les composés qui peuvent être obtenus
 10 lorsque le N-(butyl-5 benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-4 est remplacé dans la réaction par un autre ester benzimidazole-carbamique correspondant à la formule générale suivante :

15



20 ester benzimidazole-carbamique :

utilisé :

Composé obtenu

R : R'': :

: :

25	Hydrogène	: Thiazolyle-4	: N-(méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
		: :	: carbamate de thiazolyle-4
	Chloro-5	: Thiazolyle-4	: N-(chloro-5 méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-4
		: :	: butyl-4 méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2 carbamate de thiazolyle-4
30	butyl-4	: isothiazolyle	: N-(butyl-4 méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2) carbamate de isothiazolyle-4
		: :	: Hydrogène pyridyle-4 N-(méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2) carbamate de pyridyle-4
	Hydrogène	: thiènyle-2	: N-(méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2) carbamate de thiènyle-2
35	Hydrogène	: furyle-2	: N-(méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2) carbamate de furyle-2
		: :	: :

Exemple 18

Le tableau ci-dessous indique les composés qui peuvent être obtenus
 40 lorsque le chloroformiate de méthyle est remplacé dans la réaction par un

70 03249

27

2046114

autre ester chloroformique de formule générale Cl.COO.R'''.

ester utilisé :		Composé obtenu
5	R''' :	
	:	
éthyle	:	:N-(butyl-5 éthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2) :carbamate de thiazolyle-4
propyle	:	:N-(butyl-5 propoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
10	:	:carbamate de thiazolyle-4
isopropyle	:	:N-(butyl-5 isopropoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2) :carbamate de thiazolyle-4
butyle	:	:N-(butyl-5 butoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2) :carbamate de thiazolyle-4
15	chloro-2	:N- <u>/</u> butyl-5 (chloro-2 butoxycarbonyl)-1 benzimidazolyl-2 <u>/</u>
	butyle	:carbamate de thiazolyle-4
	allyle	:N-(butyl-5 allyloxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2) :carbamate de thiazolyle-4
	cyclohexyle	:N-(butyl-5 cyclohexyloxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
20		:carbamate de thiazolyle-4
	cyclohexyl-méthy	:N-(butyl-5 cyclohexylméthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
	le	:carbamate de thiazolyle-4
	phényle	:N-(butyl-5 phénoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2) :carbamate de thiazolyle-4
25	benzyle	:N-(butyl-5 benzyloxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2) :carbamate de thiazolyle-4
	furyle-2	:N- <u>/</u> butyl-5 (furyl-2 oxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2 <u>/</u> :carbamate de thiazolyle-4
	thiènyle-2	:N- <u>/</u> butyl-5 (thiényl-2 oxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2 <u>/</u> :carbamate de thiazolyle-4
30	thiazolyle-4	:N- <u>/</u> butyl-5 (thiazolyl-4 oxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2 <u>/</u> :carbamate de thiazolyle-4
	pyridivle-4	:N- <u>/</u> butyl-5 (pyridivl-4 oxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2 <u>/</u> :carbamate de thiazolyle-4
35		

Exemple 19

Le tableau ci-dessous indique les composés qui peuvent être obtenus lorsque le chloroformate de méthyle est remplacé dans la réaction par un

39 thioester chloroformique de formule générale Cl.CZ.Y.R'''.

Thioester utilisé :

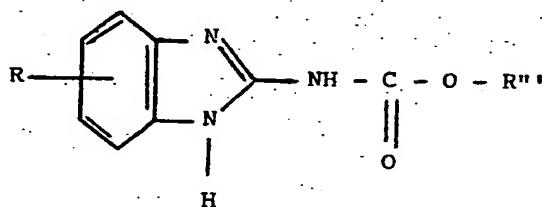
			Composé obtenu
	Z : Y :	R ^{**} :	
5	:	:	
S	: O : méthyle	: N-(butyl-5 méthoxycarbothioly-1 benzimidazolyl-2)	
	: :	: carbamate de thiazolyle-4	
O	: S : méthyle	: N-(butyl-5 méthylthiocarbonyl-1 benzimidazolyl-2)	
	: :	: carbamate de thiazolyle-4	
10	S : S : méthyle	: N-(butyl-5 méthylthiocarbothioly-1 benzimidazolyl-2)	
	: :	: carbamate de thiazolyle-4	
S	: O : propyle	: N-(butyl-5 propoxycarbothioly-1 benzimidazolyl-2)	
	: :	: carbamate de thiazolyle-4	
S	: O : butyle	: N-(butyl-5 butoxycarbothioly-1 benzimidazolyl-2)	
15	:	: carbamate de thiazolyle-4	
S	: O : phényle	: N-(butyl-5 phénoxycarbothioly-1 benzimidazolyl-2)	
	: :	: carbamate de thiazolyle-4	
S	: O : cyclohexyl	: N-(butyl-5 cyclohexyloxycarbothioly-1 benzimidazolyl-2)	
	: le	: carbamate de thiazolyle-4	
20	S : O : thiazolyle	: N- <u>/</u> butyl-5 (thiazolyle-4 oxycarbothioly)-1 benzimidazolyl-2 <u>/</u>	
	: -4	: carbamate de thiazolyle-4	
S	: O : Furyle-2	: N- <u>/</u> butyl-5 (furyl-2 oxycarbothioly-1 benzimidazolyl-2) <u>/</u>	
	!	: carbamate de thiazolyle-4	
S	: O : Chloro-2	: N- <u>/</u> butyl-2 phénoxycarbothioly-1 benzimidazolyl-2 <u>/</u>	
25	:	: carbamate de thiazolyle-4	
O	: S : butyle	: N-(butyl-5 butylthiocarbonyl-1 benzimidazolyl-2)	
	: :	: carbamate de thiazolyle-4	
O	: S : phényle	: N-(butyl-5 phénylthiocarbonyl-1 benzimidazolyl-2)	
	: :	: carbamate de thiazolyle-4	
30	O : S : cyclohe-	: N-(butyl-5 cyclohexylthiocarbonyl-1 benzimidazolyl-2)	
	: xyle	: carbamate de thiazolyle-4	
O	: S : thiazoly-	: N- <u>/</u> butyl-5 (thiazolyl-4 thiocarbonyl)-1 benzimidazolyl-2 <u>/</u>	
	: le-4	: carbamate de thiazolyle-4	
O	: S : furyle-2	: N- <u>/</u> butyl-5 (furyl-2 thiocarbonyl)-1 benzimidazolyl-2 <u>/</u>	
35	:	: carbamate de thiazolyle-4	
O	: S : chloro-2	: N- <u>/</u> butyl-5 (chloro-2 phénylthiocarbonyl)-1 benzimidazolyl-2 <u>/</u>	
	: phényle	: carbamate de thiazolyle-4	
O	: S : chloro-5	: N- <u>/</u> butyl-5 (chloro-2 furyl-2 thiocarbonyl)-1	
	: furyle-2	: benzimidazolyl-2 <u>/</u> carbamate de thiazolyle-4	
40	:	:	

Exemple 20N-(butyl-5 méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-4

Dans 2,5 litres de benzène, on introduit 317 grammes (1 mole) de N-(butyl-5 benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-4 et 202 grammes (2 moles) de triéthylamine ; on refroidit entre 0 et 5° C et ajoute, peu à peu, un litre de phosgène ; on agite encore pendant une heure en laissant venir la température vers 20/25° C puis ajoute peu à peu 40 grammes (1,25 mole) de méthanol en agitant énergiquement ; on porte ensuite au reflux, pendant une heure puis sépare le chlorhydrate de triéthylamine par filtration et élimine le benzène par distillation sous pression réduite ; on lave le résidu deux fois au pentane et sèche sous vide.

Exemple 21

Le tableau ci-après indique les composés qui peuvent, notamment, être obtenus lorsque le N-(butyl-5 benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-4 est remplacé dans la réaction de l'exemple 20 par un autre ester benzimidazole-carbamique correspondant à la formule générale suivante :

ester benzimidazole-carbamique

25

utiliséComposé obtenu

30

R : R' :

Hydrogène : Thiazolyle-4 : N-(méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)

Chloro-5 : Thiazolyle-4 : carbamate de thiazolyle-4

Butyl-4 : Isothiazolyle : N-(chloro-5 méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-4

35

Hydrogène : Pyridyle-4 : N-(butyl-4 méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2) carbamate de isothiazolyle

Hydrogène : Thiènyle-2 : carbamate de pyridyle-4

40 Hydrogène : Furyl-2 : N-(méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)

: carbamate de thiènyle-2

:carbamate de furyle-2

:
Exemple 22

Le tableau ci-après indique les composés qui peuvent, notamment, être obtenus lorsque le méthanol est remplacé dans la réaction de l'exemple 20 par un autre composé hydroxylé de formule générale R'''-OH.

Composé	:	Composé obtenu
hydroxylé	:	
10 utilisé	:	
	:	
R'''	:	
	:	
Ethyle	:N-(butyl-5 éthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)	
15	:carbamate de thiazolyle-4	
Propyle	:N-(butyl-5 propoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)	
	:carbamate de thiazolyle-4	
Isopropyle	:N-(butyl-5 isopropoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)	
	:carbamate de thiazolyle-4	
20 Butyle	:N-(butyl-5 butoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)	
	:carbamate de thiazolyle-4	
Chloro-2	:N- <u>/</u> butyl-5 (chloro-2 butoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2) <u>/</u>	
butyle	:carbamate de thiazolyle-4	
Allyle	:N-(butyl-5 allyloxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)	
25	:carbamate de thiazolyle-4	
Cyclohexy-	:N-(butyl-5 cyclohexyloxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)	
le	:carbamate de thiazolyle-4	
Cyclohexyl	:N-(butyl-5 cyclohexylméthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)	
méthyle	:carbamate de thiazolyle-4	
30 Phényle	:N-(butyl-5 phènoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)	
	:carbamate de thiazolyle-4	
Benzyle	:N-(butyl-5 benzyloxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)	
	:carbamate de thiazolyle-4	
Furyle-2	:N- <u>/</u> butyl-5 (furyl-2 oxycarbonyl)-1 benzimidazolyl-2 <u>/</u>	
35	:carbamate de thiazolyle-4	
Chloro-2	:N- <u>/</u> butyl-5 (chloro-2 phènoxycarbonyl)-1 benzimidazolyl-2 <u>/</u>	
phényle	:carbamate de thiazolyle-4	
Cyano-4	:N- <u>/</u> butyl-5 (cyano-4 phènoxycarbonyl)-1 benzimidazolyl-2 <u>/</u>	
phényle	:carbamate de thiazolyle-4	
40 Nitro-4	:N- <u>/</u> butyl-5 (nitro-4 phènoxycarbonyl)-1 benzimidazolyl-2 <u>/</u>	

	: carbamate de thiazolyle-4
Chloro-5	: N- <u>/</u> butyl-5 (chloro-5 furyle-2 oxy carbonyl)-1
furyle-2	: benzimidazolyl-2 <u>/</u> carbamate de thiazolyle-4
:	

5

Exemple 23

Le tableau ci-dessous indique les composés qui peuvent, notamment, être obtenus lorsque le méthanol est remplacé dans la réaction de l'exemple 20 par un mercaptan de formule générale R^{'''}-SH.

10	mercaptan	:	
	utilisé	:	
		:	Composé obtenu
	R ^{'''}	:	
		:	
15	Méthyle	:	N-(butyl-5 méthylthiocarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
		:	carbamate de thiazolyle-4
	Propyle	:	N-(butyl-5 propylthiocarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
		:	carbamate de thiazolyle-4
	Butyle	:	N-(butyl-5 butylthiocarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
20		:	carbamate de thiazolyle-4
	Phényle	:	N-(butyl-5 phénylthiocarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
		:	carbamate de thiazolyle-4
	Cyclohexyle	:	N-(butyl-5 cyclohexylthiocarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
		:	carbamate de thiazolyle-4
25	Thiazolyle-4	:	N- <u>/</u> butyl-5 (thiazolyl-4 thiocarbonyl)-1 benzimidazolyl-2 <u>/</u>
		:	carbamate de thiazolyle-4
	Furyle-2	:	N- <u>/</u> butyl-5 (furyl-2 thiocarbonyl)-1 benzimidazolyl-2 <u>/</u>
		:	carbamate de thiazolyle-4
	Chloro-2	:	N- <u>/</u> butyl-5 (chloro-2 phénylthiocarbonyl)-1 benzimidazolyl
30	phényle	:	-2 <u>/</u> carbamate de thiazolyle-4
	Chloro-5	:	N- <u>/</u> butyl-5 (chloro-2 furyl-2 thiocarbonyl)-1
	furyle-2	:	benzimidazolyl-2 <u>/</u> carbamate de thiazolyle-4
		:	

Exemple 24

35 Le tableau ci-après indique les composés qui peuvent, notamment, être obtenus, lorsque le phosgène est remplacé dans la réaction de l'exemple 20 par le thiophosgène, le méthanol étant conservé ou remplacé par un autre composé de formule générale R^{'''}-YH.

Composé R"-YH utilisé :

		Composé obtenu
Y :	R""	:
5	:	
O :Méthyle	:	:N-(butyl-5 méthoxycarbothi _{ol} -1 benzimidazolyl-2)
:	:	: carbamate de thiazolyle-4
S :Méthyle	:	:N-(butyl-5 méthylthiocarbothi _{ol} -1 benzimidazolyl-2)
:	:	: carbamate de thiazolyle-4
10 O :Propyle	:	:N-(butyl-5 propoxycarbothi _{ol} -1 benzimidazolyl-2)
:	:	: carbamate de thiazolyle-4
O :Butyle	:	:N-(butyl-5 butoxycarbothi _{ol} -1 benzimidazolyl-2)
:	:	: carbamate de thiazolyle-4
O :Phényle	:	:N-(butyl-5 phénoxycarbothi _{ol} -1 benzimidazolyl-2)
15	:	: carbamate de thiazolyle-4
O :Cyclohexyle	:	:N-(butyl-5 cyclohexyloxycarbothi _{ol} -1 benzimidazolyl-2) carbamate de thiazolyle-4
:	:	:N-/ butyl-5 (thiazolyl-4 oxycarbothi _{ol}) -1
O :Thiazolyle-4	:	:benzimidazolyl-2 / carbamate de thiazolyle-4
20 O :Furyle-2	:	:N-/ butyl-5 (furyl-2 oxycarbothi _{ol}) -1 benzimidazolyl-2 / carbamate de thiazolyle-4
:	:	:N-/ butyl-5 (chloro-2 phénoxycarbothi _{ol}) -1
O :Chloro-2 phényle	:	:benzimidazolyl-2 / carbamate de thiazolyle-4
25 O :Chloro-5 furyle-2	:	:N-/ butyl-5 (chloro-5 furyl-2 oxycarbothi _{ol}) -1
	:	:benzimidazolyl-2 / carbamate de thiazolyle-4

Exemple 25

N-/ (diméthyl-2,6 morpholine-4 carbonyl)-1 benzimidazolyl-2 / carbamate de méthyle

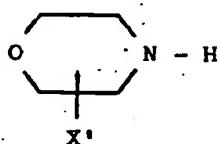
30 Dans 2 litres de benzène, on introduit 179 grammes (1 mole) de N-(benzimidazolyl-2) carbamate de méthyle et 202 grammes (2 moles) de triéthylamine ; on refroidit 100 grammes (1 mole) de phosgène ; on agite encore pendant une heure en laissant venir la température vers 20/25° C ; on ajoute alors peu à peu au filtrat 114 grammes (1 mole) de diméthyl-2,6 morpholine 35 en agitant énergiquement ; on porte ensuite au reflux pendant une heure puis élimine le chlorhydrate de triéthylamine par filtration ; on évapore le benzène au bain-marie sous pression réduite et lave le résidu deux fois au pentane ; on sèche sous vide.

Exemple 26

40 Le tableau ci-dessous indique les composés qui peuvent être obtenus

lorsque le diméthyl-2,6 morpholine est remplacée dans la réaction de l'exemple 25 par une autre morpholine correspondant à la formule générale suivante :

5

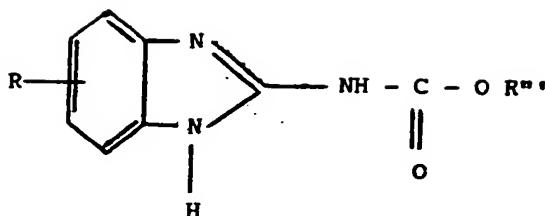


morpholine utilisée	:	
10	_____	Composé obtenu
	X'	:
	:	
Diéthyl-2,6	:	N-/(diéthyl-2,6 morpholine-4 carbonyl)-1 :benzimidazolyl-2/ carbamate de méthyle
15 Dipropyl-2,6	:	N-/(dipropyl-2,6 morpholine-4 carbonyl)-1 :benzimidazolyl-2/ carbamate de méthyle
Diisopropyl-2,6	:	N-/(diisopropyl-2,6 morpholine-4 carbonyl)-1 :benzimidazolyl-2/ carbamate de méthyle
Méthyl-2 éthyl-6	:	N-/(méthyl-2 éthyl-6 morpholine-4 carbonyl)-1
20 Triméthyl-2,3,6	:	benzimidazolyl-2/ carbamate de méthyle :N-/-triméthyl-2,3,6 morpholine-4 carbonyl)-1 :benzimidazolyl-2/ carbamate de méthyle
Diméthyl-2,6 butyl-3	:	N-/(diméthyl-2,6 butyl-3 morpholine-4 carbonyl)-1 :benzimidazolyl-2/ carbamate de méthyle
25 Diméthyl-2,6 octyl-3	:	N-/(diméthyl-2,6 octyl-3 morpholine-4 carbonyl)-1 :benzimidazolyl-2/ carbamate de méthyle
Diméthyl-2,6 décyl-3	:	N-/(diméthyl-2,6 décyl-3 morpholine-4 carbonyl)-1 :benzimidazolyl-2/ carbamate de méthyle
Diméthyl-2,6 dodécyl-3	:	N-/(diméthyl-2,6 dodécyl-3 morpholine-4 carbonyl)-1 :benzimidazolyl-2/ carbamate de méthyle
30 Diméthyl-2,6 cyclohexyl-3	:	N-/(diméthyl-2,6 cyclohexyl-3 morpholine-4 carbonyl)-1 :benzimidazolyl-2/ carbamate de méthyle
Diméthyl-2,6 cyclododécyl-3	:	N-/(diméthyl-2,6 cyclododécyl-3 morpholine-4 carbonyl)-1 :benzimidazolyl-2/ carbamate de méthyle
35	_____	:

Exemple 27

Le tableau ci-après indique les composés qui peuvent être obtenus lorsque le N-(benzimidazolyl-2) carbamate de méthyle est remplacé dans la réaction de l'exemple 25 par un autre benzimidazol de formule générale 40 suivante :

5



Benzimidazole utilisé :

10	:		Composé obtenu
	R	R''	:
Méthyl-5	:Méthyle	: :	:N-/ <u>diméthyl-2,6 morpholine-4 carbonyl</u> -1 :benzimidazolyl/ <u>2</u> carbamate de méthyle
Chloro-5	:Méthyle	: :	:N-/ <u>chloro-5 (diméthyl-2,6 morpholine-4 carbonyl)</u> -1 benzimidazolyl/ <u>2</u> carbamate de méthyle
Dichloro-4,5	:Méthyle	: :	:N-/ <u>dichloro-4,5 (diméthyl-2,6 morpholine-4 carbonyl)</u> -1 benzimidazolyl/ <u>2</u> carbamate de méthyle
20 Butyl-5	:Méthyle	: :	:N-/ <u>butyl-5 (diméthyl-2,6 morpholine-4 carbonyl)</u> -1 benzimidazolyl/ <u>2</u> carbamate de méthyle
Hydrogène	:Ethyle	: :	:N-/ <u>(diméthyl-2,6 morpholine-4 carbonyl)</u> -1 benzimidazolyl/ <u>2</u> carbamate d'éthyle
Hydrogène	:Butyle	: :	:N-/ <u>(diméthyl-2,6 morpholine-4 carbonyl)</u> -1 benzimidazolyl/ <u>2</u> carbamate de butyle
Hydrogène	:Phényle	: :	:N-/ <u>(diméthyl-2,6 morpholine-4 carbonyl)</u> -1 benzimidazolyl/ <u>2</u> carbamate de phényle
Hydrogène	:Chloro-4	: :	:N-/ <u>(diméthyl-2,6 morpholine-4 carbonyl)</u> -1 benzimidazolyl/ <u>2</u> carbamate de chloro-4 phényle
30 Hydrogène	:Méthoxy-4	: :	:N-/ <u>(diméthyl-2,6 morpholine-4 carbonyl)</u> -1 benzimidazolyl/ <u>2</u> carbamate de méthoxy-4 phényle
Hydrogène	:Furyle-2	: :	:N-/ <u>(diméthyl-2,6 morpholine-4 carbonyl)</u> -1 benzimidazolyl/ <u>2</u> carbamate de furyle-2
Hydrogène	:Thiènyle-2	: :	:N-/ <u>(diméthyl-2,6 morpholine-4 carbonyl)</u> -1 benzimidazolyl/ <u>2</u> carbamate de thiènyle-2
Hydrogène	:Thiazolyle-4	: :	:N-/ <u>(diméthyl-2,6 morpholine-4 carbonyl)</u> -1 benzimidazolyl/ <u>2</u> carbamate de thiazolyle-4
Hydrogène	:Pyridyle-4	: :	:N-/ <u>(diméthyl-2,6 morpholine-4 carbonyl)</u> -1 benzimidazolyl/ <u>2</u> carbamate de pyridyle-4
40 Hydrogène	:Oxazolyle-4	: :	:N-/ <u>(diméthyl-2,6 morpholine-4 carbonyl)</u> -1

:benzimidazolyl-/-2 carbamate d'oxazolyle-4

Exemple 28

N-/- (diéthyl-2,6 morpholino-4 carbonyl)-1 benzimidazolyl-2/-

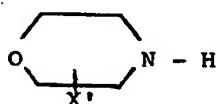
5 carbamate de diméthylamino-2 éthyle

Dans 2 litres de benzène, on introduit 236 grammes (1 mole) de N-(benzimidazolyl-2) carbamate de diméthylamino-2 éthyle et 202 grammes (2 moles) de triéthylamine ; on refroidit 100 grammes (1 mole) de phosgène ; on agite encore pendant une heure en laissant venir la température vers 10 20/25° C ; on ajoute alors peu à peu au filtrat 114 grammes (1 mole) de diméthyl-2,6 morpholine en agitant énergiquement ; on porte ensuite au reflux pendant une heure puis élimine le chlorhydrate de triéthylamine par filtration ; on évapore le benzène au bain-marie sous pression réduite et lave le résidu deux fois au pentane ; on sèche sous vide.

15 Exemple 29

Le tableau ci-dessous indique les composés qui peuvent être obtenus lorsque la diméthyl-2,6 morpholine est remplacée dans la réaction de l'exemple 28 par une autre morpholine correspondant à la formule générale suivantes :

20



morpholine utilisée :

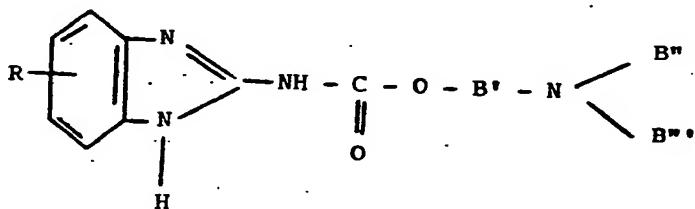
25	:	Composé obtenu
	X'	:
		:
30	Diéthyl-2,6	:N-/- (diéthyl-2,6 morpholino-4 carbonyl)-1 :benzimidazolyl-2/- carbamate de diméthylamino-2 éthyle
	Dipropyl-2,6	: N-/- (dipropyl-2,6 morpholino-4 carbonyl)-1 :benzimidazolyl-2/- carbamate de diméthylamino-2 éthyle
	Diisopropyl-2,6	:N-/- (diisopropyl-2,6 morpholino-4 carbonyl)-1 :benzimidazolyl-2/- carbamate de diméthylamino-2 éthyle
	Méthyl-2 éthyl-6	:N-/- (méthyl-2 éthyl-6 morpholino-4 carbonyl)-1 :benzimidazolyl-2/- carbamate de diméthylamino-2 éthyle
35		
	Triméthyl-2,3,6	:N-/- (triméthyl-2,3,6 morpholino-4 carbonyl)-1 :benzimidazolyl-2/- carbamate de diméthylamino-2 éthyle
	Diméthyl-2,6	:N-/- (diméthyl-2,6 butyl-3 morpholino-4 carbonyl)-1 :benzimidazolyl-2/- carbamate de diméthylamino-2 éthyle
	butyl-3	:benzimidazolyl-2/- carbamate de diméthylamino-2 éthyle
40	Diméthyl-2,6	:N-/- (diméthyl-2,6 octyl-3 morpholino-4

octyl-3	: carbonyl)-1 benzimidazolyl-2 carbamate de diméthylamino-2 éthyle
Diméthyl-2,6	: N-/(diméthyl-2,6 décyl-3 morpholino-4
décyl-3	: carbonyl)-1 benzimidazolyl-2 carbamate de diméthylamino-2 éthyle
5	: N-/(diméthyl-2,6 dodécyl-3 morpholino-4
Diméthyl-2,6	: carbonyl)-1 benzimidazolyl-2 carbamate de diméthylamino-2 éthyle
dodécyl-3	: N-/(diméthyl-2,6 cyclohexyl-3 morpholino-4
10 cyclohexyl-3	: carbonyl)-1 benzimidazolyl-2 carbamate de diméthylamino-2 éthyle
Diméthyl-2,6	: N-/(diméthyl-2,6 cyclododécyl-3 morpholino-4
cyclododécyl-3	: carbonyl)-1 benzimidazolyl-2 carbamate de diméthylamino-2 éthyle
15	:

Exemple 30

Le tableau ci-après indique les composés qui peuvent être obtenus lorsque le N(benzimidazolyl-2) carbamate de diméthylamino-2 éthyle est remplacé dans la réaction de l'exemple 28 par un autre benzimidazole de formule générale comme suit :

25



Benzimidazole utilisé :

			Composé obtenu
30	R : B''	N-B' :	
	: B'''	:	
	:	:	
Méthyl-5:Diméthylamino-2	: N-/(diméthyl-2,6 morpholino-4		
35	: éthyle		: carbonyl)-1 méthyl-5 benzimidazolyl-2 carbamate de diméthylamino-2 éthyle
Butyl-5:Diméthylamino-2	: N-/(butyl-5 (diméthyl-2,6 morpholino-4		
	: éthyle		: carbonyl)-1 benzimidazolyl-2 carbamate de diméthylamino-2 éthyle
	:		
Chloro-5:Diméthylamino-2	: N-/(chloro-5 (diméthyl-2,6 morpholino-4 carbonyl)-1 benzimidazolyl-2 carbamate de diméthylamino-2 éthyle		
40	: éthyle		

: : thylamino-2 éthyle
 Dichloro-:Diméthylamino-2 :N-/(dichloro-4,5 (diméthyl-2,6
 4,5 :éthyle :morpholino-4 carbonyl)-1 benzimidazolyl-2 /
 : : carbamate de diméthylamino-2 éthyle
 5 Hydrogène:Diéthylamino-2 :N-/(diméthyl-2,6 morpholino-4
 :éthyle :carbonyl)-1 benzimidazolyl-2 / carbamate de
 : : diéthylamino-2 éthyle
 Hydrogène:Diméthylamino-3 :N-/(diméthyl-2,6 morpholino-4
 :propyle :carbonyl)-1 benzimidazolyl-2 / carbamate de
 10 : : diméthylamino-3 propyle
 Hydrogène:Diméthylamino-2 :N-/(diméthyl-2,6 morpholino-4
 :propyle :carbonyl)-1 benzimidazolyl-2 / carbamate de
 : : diméthylamino-2 propyle
 Hydrogène:Diéthylamino-3 :N-/(diméthyl-2,6 morpholino-4
 15 :propyle :carbonyl)-1 benzimidazolyl-2 / carbamate de
 : : diméthylamino-3 propyle
 Hydrogène:Diéthylamino-2 :N-/(diméthyl-2,6 morpholino-4
 :propyle :carbonyl)-1 benzimidazolyl-2 / carbamate de
 : : diéthylamino-2 propyle
 20 Hydrogène:Diméthylamino-4 :N-/(diméthyl-2,6 morpholino-4
 :butyle :carbonyl)-1 benzimidazolyl-2 / carbamate de
 : : diméthylamino-4 butyle
 Hydrogène:Diéthylamino-4 :N-/(diméthyl-2,6 morpholino-4
 :butyle :carbonyl)-1 benzimidazolyl-2 / carbamate de
 25 : : diéthylamino-4 butyle
 Hydrogène:Pipéridino-2 :N-/(diméthyl-2,6 morpholino-4
 :éthyle :carbonyl)-1 benzimidazolyl-2 / carbamate de
 : : pipéridino-2 éthyle
 Hydrogène:Pipéridino-3 :N-/(diméthyl-2,6 morpholino-4
 30 :propyle :carbonyl)-1 benzimidazolyl-2 / carbamate de
 : : pipéridino-3 propyle
 Hydrogène:Pyrrolidino-2 :N-/(diméthyl-2,6 morpholino-4
 :éthyle :carbonyl)-1 benzimidazolyl-2 / carbamate de
 : : pyrrolidino-2 éthyle
 35 Hydrogène:Pyrrolidino-3 :N-/(diméthyl-2,6 morpholino-4
 :propyle :carbonyl)-1 benzimidazolyl-2 / carbamate de
 : : pyrrolidino-3 propyle
 Hydrogène:Morpholino-2 :N-/(diméthyl-2,6 morpholino-4
 :éthyle :carbonyl)-1 benzimidazolyl-2 / carbamate de
 40 : : morpholino-2 éthyle

Hydrogène :Morpholino-3 :N-/(diméthyl-2,6 morpholino-4
 :propyle :carbonyl)-1 benzimidazolyl-2 carbamate
 : :de morpholino-3 propyle
 Hydrogène :(méthyl-4 pipé-:N-/(diméthyl-2,6 morpholino-4
 :razinyl-1)-2 :carbonyl)-1 benzimidazolyl-2 carbamate
 5 :éthyle :de (méthyl-4 pipérazinyl-1)-2 éthyle
 Hydrogène :(éthyl-4 pipé-:N-/(diméthyl-2,6 morpholino-4
 :razinyl-1)-2 :carbonyl)-1 benzimidazolyl-2 carbamate de
 :éthyle :éthyl-4 pipérazinyl-1)-2 éthyle
 Hydrogène :(Diméthyl-2,6 :N-/(diméthyl-2,6 morpholino-4
 10 :morpholino)-2 :carbonyl)-1 benzimidazolyl-2 carbamate de
 :éthyle :(diméthyl-2,6 morpholino)-2 éthyle
 : :

Exemple 31

N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)carbamate de diméthylamino-2 éthyle

15 Procédé A - dans 5 litres de chloroforme, on introduit 236 grammes (1 mole) de N-(benzimidazolyl-2) carbamate de diméthylamino-2 éthyle, puis, en agitant énergiquement, on ajoute peu à peu 99 grammes (1 mole) d'isocyanate de butyle et continue d'agiter pendant une heure ; on élimine le chloroforme par évaporation sous pression réduite ; le résidu est lavé deux fois 20 au pentane et séché sous vide.

Procédé B - dans 3 litres de trichloréthylène, on introduit 236 grammes (1 mole) de N-(benzimidazolyl-2) carbamate de diméthylamino-2 éthyle puis, en agitant énergiquement, on ajoute peu à peu 136 grammes (1 mole) de chlorure de butyl-carbamoyle ; on refroidit, si besoin de façon à ne 25 pas dépasser une température de 30 à 35° C ; on continue d'agiter pendant 3 heures ; on élimine le trichloréthylène par évaporation sous pression réduite et recueille le produit sous forme de chlorhydrate ; on lave deux fois au pentane et sèche sous vide.

Procédé C - dans 2 litres de benzène, on introduit 236 grammes (1 mole) 30 de N-(benzimidazolyl-2) carbamate de diméthylamino-2 éthyle et 101 grammes (1 mole) de triéthylamine ; on refroidit entre 0 et 5° C et ajoute peu à peu un litre de benzène dans lequel on a dissout 100 grammes (1 mole) de phosgène ; on agite encore pendant une heure en laissant venir la température vers 20/25° C puis on filtre, à l'abri de l'air humide, pour éliminer le chlorhydrate de triéthylamine ; on ajoute alors, peu à peu, au filtrat 73 grammes (1 mole) de monobutylamine en agitant énergiquement, 35

; on porte ensuite pendant une heure au reflux puis élimine le benzène par distillation sous pression réduite ; on recueille le produit sous forme de chlorhydrate qu'on 40 lave deux fois au pentane et sèche sous vide.

Exemple 32

Le tableau ci-après indique les composés qui peuvent être obtenus lorsqu'on utilise dans l'un des trois procédés de l'exemple 31 un isocyanate, un chlorure de carbamoyle ou une diamine de formules suivantes :

5 A' - N = C = O
 A' - N - CO - Cl
 A' - NH₂

	A'	:	Composé obtenu
10		:	
	méthyle	:	:N-(méthylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2) carbamate de diméthylamino-2 éthyle
	éthyle	:	:N-(éthylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2) carbamate de diméthylamino-2 éthyle
15	propyle	:	:N-(propylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2) carbamate de diméthylamino-2 éthyle
	isopropyle	:	:N-(isopropylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2) carbamate de diméthylamino-2 éthyle
	isobutyle	:	:N-(isobutylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2) carbamate de diméthylamino-2 éthyle
20	isoamyle	:	:N-(isoamylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2) carbamate de diméthylamino-2 éthyle
	cyclohexyle	:	:N-(cyclohexylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2) carbamate de diméthylamino-2 éthyle
25	cyclohexyl-	:	:N-(cyclohexylméthylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
	méthyle	:	carbamate de diméthylamino-2 éthyle
	méthyl-3	:	:N-/(méthyl-3 cyclohexylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2/
	cyclohexyle	:	carbamate de diméthylamino-2 éthyle
30	phényle	:	:N-(phénylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2) carbamate de diméthylamino-2 éthyle
	chloro-4	:	:N-/(chloro-4 phénylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2/
	phényle	:	carbamate de diméthylamino-2 éthyle
	méthoxy-4	:	:N-/(méthoxy-4 phénylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2/
35	phényle	:	carbamate de diméthylamino-2 éthyle
	furyle-2	:	:N-/(furyl-2 carbamoyl)-1 benzimidazolyl-2/ carbamate de diméthylamino-2 éthyle
	thiényle-2	:	:N-/(thiényl-2 carbamoyl)-1 benzimidazolyl-2/ carbamate de diméthylamino-2 éthyle
40	chloro-5	:	:N-/(chloro-5 furyl-2 carbamoyl)-1 benzimidazolyl-2/
	furyle-2	:	carbamate de diméthylamino-2 éthyle

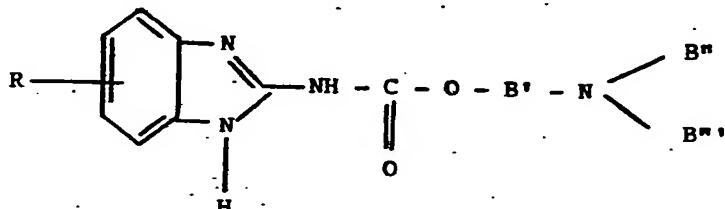
pyridyle-4	:N-/(pyridyl-4 carbamoyl)-1 benzimidazolyl-2/
	:carbamate de diméthylamino-2 éthyle
oxazolyle-4	:N-/(oxaryl-4 carbamoyl)-1 benzimidazolyl-2/
	:carbamate de diméthylamino-2 éthyle
5 thiazolyle-4	:N-/(thiazolyl-4 carbamoyl)-1 benzimidazolyl-2/
	:carbamate de diméthylamino-2 éthyle
thiazolyle-2	:N-/(thiazolyl-2 carbamoyl)-1 benzimidazolyl-2/
	:carbamate de diméthylamino-2 éthyle

10

Exemple 33.

Le tableau ci-après indique les composés qui peuvent être obtenus lorsque le N-benzimidazolyl-2) carbamate de diméthylamino-2 éthyle est remplacé dans les réactions de l'exemple 31 par un autre ester benzimidazole-carbamique de formule générale :

15



20

Benzimidazole utilisé :

			Composé obtenu
	R : B'' N-B' :		
25	: B''' :		
	:	:	
méthyl-5	:diméthylamino:N-(méthyl-5 butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)		
	: -2 éthyle :carbamate de diméthylamino-2 éthyle		
butyl-5	:diméthylamino:N-(butyl-5 butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)		
30	: -2 éthyle :carbamate de diméthylamino-2 éthyle		
chloro-5	:diméthylamino:N-(chloro-5 butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)		
	: -2 éthyle :carbamate de diméthylamino-2 éthyle		
dichloro	:diméthylamino:N-(dichloro-4,5 butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)		
4,5	: -2 éthyle :2) carbamate de diméthylamino-2 éthyle		
35	Hydrogène :diéthylamino:N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2) carbamate de		
	:2 éthyle :diéthylamino-2 éthyle		
Hydrogène	:diméthylamino:N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2) carbamate de		
	: -3 propyle :diméthylamino-3 propyle		
Hydrogène	:diméthylamino:N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2) carbamate		
40	: -2 propyle :de diméthylamino-2 propyle		

Hydrogène	:diéthylamino-3:N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
	:propyle :carbamate de diméthylamino-3 propyle
Hydrogène	:diéthylamino-2:N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
	:propyle :carbamate de diéthylamino-2 propyle
5 Hydrogène	:diméthylamino-4:N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
	:butyle :carbamate de diméthylamino-4 butyle
Hydrogène	:diéthylamino-4:N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
	:butyle :carbamate de diéthylamino-4 butyle
Hydrogène	:pipéridino-2:N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
10	:éthyle :carbamate de pipéridino-2 éthyle
Hydrogène	:pipéridino-3:N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
	:propyle :carbamate de pipéridino-3 propyle
Hydrogène	:pyrrolidino-2:N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
	:éthyle :carbamate de pyrrolidino-2 éthyle
15 Hydrogène	:pyrrolidino-3:N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
	:propyle :carbamate de pyrrolidino-3 propyle
Hydrogène	:morpholino-2:N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
	:éthyle :carbamate de morpholino-2 éthyle
Hydrogène	:morpholino-3:N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
20	:propyle :carbamate de morpholino-3 propyle
Hydrogène	:(méthyl-4 pipé:N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
	:razinyl-1)-2 :carbamate de (méthyl-4 pipérazinyl-1)-2
	:éthyle :éthyle
Hydrogène	:(éthyl-4 pipé:N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
25	:razinyl-1)-2 :carbamate d'(éthyle-4 pipérazinyl-1)-2
	:éthyle :éthyle

Exemple 34

30 N-/(diméthyl-2,6 morpholino)-2 éthylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2/carbamate de méthyle

Procédé A - dans 6 litres de chloroforme, on introduit 179 grammes (1 mole) de N-(benzimidazolyl-2) carbamate de méthyle puis en agitant énergiquement, on ajoute peu à peu 184 grammes (1 mole) d'isocyanate de (diméthyl-2,6 morpholino)-2 éthyle et continue d'agiter pendant une heure ; on élimine 35 le chloroforme par évaporation sous pression réduite ; le résidu est lavé deux fois au pentane et séché sous vide.

Procédé B - dans 3,5 litres de trichloroéthylène, on introduit 179 grammes (1 mole) de N-(benzimidazolyl-2) carbamate de méthyle puis, en agitant énergiquement, on ajoute peu à peu 220 grammes (1 mole) de chlorure de 40 (diméthyl-2,6 morpholino-2) éthylcarbamoyle ; on refroidit, si besoin, de

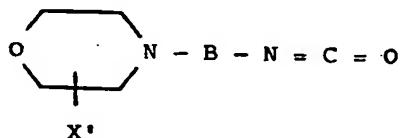
façon à ne pas dépasser une température de 30 à 35° C ; on continue pendant 3 heures ; on élimine le trichloréthylène par évaporation sous pression réduite et recueille le produit sous forme de chlorhydrate ; on lave deux fois au pentane et sèche sous vide.

5 Procédé C - dans 2,5 litres de benzène, on introduit 179 grammes (1 mole) de N-(benzimidazolyl-2) carbamate de méthyle et 101 grammes (1 mole) de triéthylamine, on refroidit entre 0 et 5° C et ajoute peu à peu un litre de benzène dans lequel on a dissout 100 grammes (1 mole) de phosgène ; on agite pendant une heure en laissant venir la température vers 20/25° C puis 10 on filtre, à l'abri de l'air humide, pour éliminer le chlorhydrate de triéthylamine ; on ajoute alors, peu à peu, au filtrat, 158 grammes (1 mole) de (diméthyl-2,6 morpholino)-2 éthylamine en agitant énergiquement ; on porte ensuite pendant une heure au reflux puis élimine le benzène par distillation sous pression réduite ; on recueille le produit sous forme de 15 chlorhydrate qu'on lave deux fois au pentane et sèche sous vide.

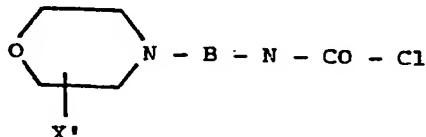
Exemple 35

Le tableau ci-après indique les composés qui peuvent être obtenus lorsqu'on utilise dans l'un des trois procédés de l'exemple 34 un isocyanate, un chlorure de carbamoyle ou une diamine de formules suivantes :

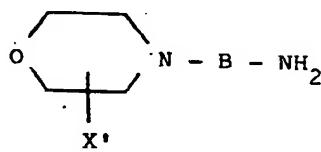
20



25



30



Composé morpholinique utilisé :

			Composé obtenu
35	X'	:	B :
		:	:
Diéthyl-2,6	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$:	$-\text{N}-\text{((diéthyl-2,6 morpholino)-2 éthylcarba-}$
		:	$-\text{moyl-1 benzimidazolyl-2})/\text{carbamate de méthyle}$
Dipropyl-2,6	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$:	$-\text{N}-\text{((dipropyl-2,6 morpholino)-2 éthylcarba-}$
40		:	$-\text{moyl-1 benzimidazolyl-2})/\text{carbamate de méthyle}$

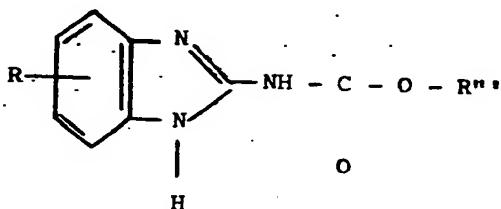
	:	:le
Diisopropyl-	$:-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$:\text{N}-/\text{((diisopropyl-2,6 morpholino)-2$
2,6	:	$:\text{éthylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2}/\text{carbama-$
	:	$:\text{te de méthyle}$
5 Méthyl-2 éthyl-	$:-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$:\text{N}-/\text{((méthyl-2 éthyl-6 morpholino)-2 éthylcar-$
6	:	$:\text{bamoyl)-1 benzimidazolyl-2}/\text{carbamate de$
	:	$:\text{méthyle}$
Triméthyl-2,	$:-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$:\text{N}-/\text{((triméthyl-2,3,6 morpholino)-2 éthylcar-$
3,6	:	$:\text{bamoyl)-1 benzimidazolyl-2}/\text{carbamate de$
10	:	$:\text{méthyle}$
Diméthyl-2,6	$:-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$:\text{N}-/\text{((diméthyl-2,6 butyl-3 morpholino)-2$
butyl-3	:	$:\text{éthylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2}/\text{carbamate$
	:	$:\text{de méthyle}$
Diméthyl-2,6	$:-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$:\text{N}-/\text{((diméthyl-2,6 octyl-3 morpholino)-2$
15 octyl-3	:	$:\text{éthylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2}/\text{carbama-$
	:	$:\text{te de méthyle}$
Diméthyl-2,6	$:-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$:\text{N}-/\text{((diméthyl-2,6 décyl-3 morpholino)-2$
décyl-3	:	$:\text{éthylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2}/\text{carbama-$
	:	$:\text{te de méthyle}$
20 Diméthyl-2,6	$:-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$:\text{N}-/\text{((diméthyl-2,6 dodécyl-3$
dodécyl-3	:	$:\text{morpholino)-2 éthylcarbamoyl)-1 benzimidazo-$
	:	$:\text{lyl-2}/\text{carbamate de méthyle}$
Diméthyl-2,6	$:-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$:\text{N}-/\text{((diméthyl-2,6 cyclohexyl-3$
cyclohexyl-3	:	$:\text{morpholino)-2 éthylcarbamoyl)-1 benzimidazo-$
25	:	$:\text{lyl-2}/\text{carbamate de méthyle}$
Diméthyl-2,6	$:-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$:\text{N}-/\text{((diméthyl-2,6 cyclododécyl-3 morpholi-$
cyclododécyl-3:	2	$:\text{no)-2 éthylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2}/\text{$
	:	$:\text{carbamate de méthyle}$
Diméthyl-2,6	$:-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$:\text{N}-/\text{((diméthyl-2,6 morpholino)-3 propylcar-$
30	:	$:\text{bamoyl)-1 benzimidazolyl-2}/\text{carbamate de$
	:	$:\text{méthyle}$
Triméthyl-2,3,	$:-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$:\text{N}-/\text{((triméthyl-2,3,6 morpholino)-3 propyl-$
6	:	$:\text{carbamoyl)-1 benzimidazolyl-2}/\text{carbamate de$
	:	$:\text{méthyle}$
35 Diméthyl-2,6	$:-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$:\text{N}-/\text{((diméthyl-2,6 dodécyl-3 morpholino)-3$
dodécyl-3	:	$:\text{propylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2}/\text{carba-$
	:	$:\text{mate de méthyle}$
Diméthyl-2,6	$:-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$:\text{N}-/\text{((diméthyl-2,6 cyclohexyl-3$
cyclohexyl-3	:	$:\text{morpholino)-3 propylcarbamoyl)-1 benzimidazo-$
40	:	$:\text{lyl-2}/\text{carbamate de méthyle}$

Diméthyl-2,6	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$\text{:N}-\text{C}-(\text{diméthyl-2,6 cyclododécyl-3}$
cyclododécyl-3:	:	$\text{:morpholino)-3 propylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2 carbamate de méthyle}$
5	Diméthyl-2,6	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$
	:	$\text{:N}-\text{C}-(\text{diméthyl-2,6 morpholino)-2 propylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2 carbamate de méthyle}$
6	Triméthyl-2,3	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$
	:	$\text{:N}-\text{C}-(\text{triméthyl-2,3,6 morpholino)-2 propylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2 carbamate de méthyle}$
10	Diméthyl-2,6	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$
	dodécyl-3	$\text{:N}-\text{C}-(\text{diméthyl-2,6 dodécyl-3}$
	:	$\text{:morpholino)-2 propylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2 carbamate de méthyle}$
15	Diméthyl-2,6	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$
	cyclohexyl-3	$\text{:N}-\text{C}-(\text{diméthyl-2,6 cyclohexyl-3}$
	:	$\text{:morpholino)-2 propylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2 carbamate de méthyle}$
20	Diméthyl-2,6	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$
	cyclododécyl-3:	$\text{:N}-\text{C}-(\text{diméthyl-2,6 cyclododécyl-3}$
	:	$\text{:morpholino)-2 propylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2 carbamate de méthyle}$
	:	:

Exemple 36

Le tableau ci-après indique les composés qui peuvent être obtenus lorsque le N-(benzimidazolyl-2) carbamate de méthyle est remplacé dans les réaction de l'exemple 34 par un autre ester benzimidazole-carbamique de formule générale :

25



30

Benzimidazole utilisé :

		Composé obtenu
R	: R'	:
35	:	:
Hydrogène: Ethyle	:	$\text{:N}-\text{C}-(\text{diméthyl-2,6 morpholino)-2 éthyl-carbamoyl)-1}$
	:	$\text{:benzimidazolyl-2 carbamate d'éthyle}$
Hydrogène: Butyle	:	$\text{:N}-\text{C}-(\text{diméthyl-2,6 morpholino)-2 éthyl-carbamoyl)-1}$
	:	$\text{:benzimidazolyl-2 carbamate de butyle}$
40 Méthyl-5	: Méthyle	$\text{:N}-\text{C}(\text{méthyl-5 ((diméthyl-2,6 morpholino)-2 éthylcar-}$

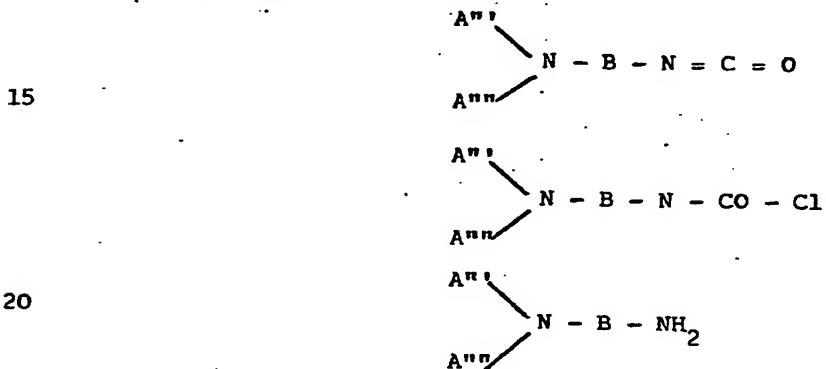
: : bamoyl)-1 benzimidazolyl-2 / carbamate de méthyle
 Butyl-5 : Méthyle : N- / butyl-5 ((diméthyl-2,6 morpholino)-2 éthylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-1 carbamate de méthyle
 : : : N- / ((diméthyl-2,6 morpholino)-2 éthylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2 / carbamate de méthyle
 Hydrogène: Méthoxy-2 : N- / ((diméthyl-2,6 morpholino)-2 éthylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2 / carbamate de méthoxy-2 éthyle
 5 : éthyle : N- / ((diméthyl-2,6 morpholino)-2 éthylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2 / carbamate de méthoxy-2 éthyle
 Hydrogène: Phényle : N- / ((diméthyl-2,6 morpholino)-2 éthylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2 / carbamate de phényle
 : : : N- / ((diméthyl-2,6 morpholino)-2 éthylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2 / carbamate de phényle
 Hydrogène: Chloro-4 : N- / ((diméthyl-2,6 morpholino)-2 éthylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2 / carbamate de chloro-4 phényle
 : phényle : N- / ((diméthyl-2,6 morpholino)-2 éthylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2 / carbamate de chloro-4 phényle
 10 Hydrogène: Méthoxy-4 : N- / ((diméthyl-2,6 morpholino)-2 éthylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2 / carbamate de méthoxy-4 phényle
 : phényle : N- / ((diméthyl-2,6 morpholino)-2 éthylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2 / carbamate de méthoxy-4 phényle
 Hydrogène: Furyle-2 : N- / ((diméthyl-2,6 morpholino)-2 éthylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2 / carbamate de furyle-2
 : : : N- / ((diméthyl-2,6 morpholino)-2 éthylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2 / carbamate de furyle-2
 Hydrogène: Thiènyle-2 : N- / ((diméthyl-2,6 morpholino)-2 éthylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2 / carbamate de thiènyle-2
 15 : : : N- / ((diméthyl-2,6 morpholino)-2 éthylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2 / carbamate de thiènyle-2
 Hydrogène: Chlro-5 : N- / ((diméthyl-2,6 morpholino)-2 éthylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2 / carbamate de chloro-5 furyle-2
 : furyle-2 : N- / ((diméthyl-2,6 morpholino)-2 éthylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2 / carbamate de chloro-5 furyle-2
 Hydrogène: Pyridyle-4 : N- / ((diméthyl-2,6 morpholino)-2 éthylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2 / carbamate de pyridyle
 : : : N- / ((diméthyl-2,6 morpholino)-2 éthylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2 / carbamate de pyridyle
 20 Hydrogène: Oxazolyle-4 : N- / ((diméthyl-2,6 morpholino)-2 éthylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2 / carbamate d'oxazolyle-4
 : : : N- / ((diméthyl-2,6 morpholino)-2 éthylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2 / carbamate d'oxazolyle-4
 Hydrogène: Diméthylami- : N- / ((diméthyl-2,6 morpholino)-2 éthylcarbamoyl)-1
 : no-2 éthyle : benzimidazolyl-2 / carbamate de diméthylamino-2 éthyle
 Hydrogène: Diméthylami- : N- / ((diméthyl-2,6 morpholino)-2 éthylcarbamoyl)-1
 25 : no-3 : benzimidazolyl-2 / carbamate de diméthylamino-3 pro-
 : propyle : pyle
 Hydrogène: Morpholino-2: N- / ((diméthyl-2,6 morpholino)-2 éthylcarbamoyl)-1
 : éthyle : benzimidazolyl-2 / carbamate de morpholino-2 éthyle
 Méthyl-5 : Diméthylami- : N- / méthyl-5 ((diméthyl-2,6 morpholino)-2 éthyl-
 30 : no-2 éthyle : carbamoyl)-1 benzimidazolyl-2 / carbamate de diméthy-
 : : : lamino-2 éthyle
 Butyl-5 : Diméthylami- : N- / butyl-5 ((diméthyl-2,6 morpholino)-2 éthyl-
 : no-2 éthyle carbamoyl)-1 benzimidazolyl-2 / carbamate de diméthy-
 : : : lamino-2 éthyle
 35 Butyl-5 : Chlro-4 : N- / butyl-5 ((diméthyl-2,6 morpholino)-2
 : phényle : éthylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2 / carbamate de
 : : : chlro-4 phényle
 Butyl-5 : Méthoxy-4 : N- / butyl-5 ((diméthyl-2,6 morpholino)-2
 : phényle : éthylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2 / carbamate de
 40 : : : méthoxy-4 phényle

Butyl-5 :Furyle-2 :N-/ butyl-5 ((diméthyl-2,6 morpholino)-2
 : :éthylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2/ carbamate de
 : :furyle-2
 Butyl-5 :Thiényle-2 :N-/ butyl-5 ((diméthyl-2,6 morpholino)-2 éthylcar-
 5 : :bamoyl)-1 benzimidazolyl-2/ carbamate de thiényle-2
 Butyl-5 :Chloro-5 :N-/ butyl-5 ((diméthyl-2,6 morpholino)-2
 : :furyle-2 :éthylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2/ carbamate de
 : :chloro-5 furyle-2
 Butyl-5 :Pyridyle-4 :N-/ butyl-5 ((diméthyl-2,6 morpholino)-2
 10 : :éthylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2/ carbamate de
 : :pyridyle-4
 Butyl-5 :Oxazolyle-4 :N-/ butyl-5 ((diméthyl-2,6 morpholino)-2
 : :éthylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2/ carbamate
 : : d'oxazolyle-4
 15 Méthyl-5 :Thiazolyle-4 :N-/ méthyl-5 ((diméthyl-2,6 morpholino)-2
 : :éthylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2/ carbamate de
 : :thiazolyle-4
 Méthyl-5 :Phényle :N-/ méthyl-5 ((diméthyl-2,6 morpholino)-2
 : :éthylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2/ carbamate de
 20 : :phényle
 Méthyl-5 :Furyle-2 :N-/ méthyl-5 ((diméthyl-2,6 morpholino)-2
 : :éthylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2/ carbamate de
 : :furyle-2
 Chloro-5 :Thiazolyle-4 :N-/ chloro-5 ((diméthyl-2,6 morpholino)-2
 25 : :éthylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2/ carbamate de
 : :thiazolyle-4
 Chloro-5 :Phényle :N-/ chloro-5 ((diméthyl-2,6 morpholino)-2
 : :éthylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2/ carbamate de
 : :phényle
 30 Chloro-5 :furyle-2 :N-/ chloro-5 ((diméthyl-2,6 morpholino)-2
 : :éthylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2/ carbamate de
 : :furyle-2
 Dichloro- :Thiazolyle-4 :N-/ dichloro-4,5 ((diméthyl-2,6 morpholino)-2
 4,5 : :éthylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2/ carbamate de
 35 : :thiazolyle-4
 Dichloro- :Phényle :N-/ dichloro-4,5 ((diméthyl-2,6 morpholino)-2
 4,5 : :éthylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2/ carbamate de
 : :phényle
 Dichloro- :Furyle-2 :N-/ dichloro-4,5 ((diméthyl-2,6 morpholino)-2
 40 4,5 : :éthylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2/ carbamate de

: :furyle-2
 Butyl-5 :Thiazolyle-4:N-/butyl-5 ((diméthyl-2,6 morpholino)-2
 : :éthylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2/carbamate de
 : :thiazolyle-4
 5 Butyl-5 :Phényle :N-/butyl-5 ((diméthyl-2,6 morpholino)-2
 : :éthylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2/carbamate de
 : :phényle

Exemple 37

10 Le tableau ci-après indique les composés qui peuvent être obtenus lorsqu'on utilise dans l'un des trois procédés de l'exemple 34 un isocyanate de carbamoyle ou une diamine de formules suivantes :



	A ^u	:	
25	N - B -	:	Composé obtenu
	N ^u	:	
		:	
30	diéthylamino-2 éthyle	:	N- <u>-(diéthylamino-2 éthylcarbamoyl)-1</u>
		:	benzimidazolyl-1- <u>/carbamate de méthyle</u>
	diméthylamino-3	:	N- <u>-(diméthylamino-3 propylcarbamoyl)-1</u>
	propyle	:	benzimidazolyl-1- <u>/carbamate de méthyle</u>
	diméthylamino-2	:	N- <u>-(diméthylamino-2 propylcarbamoyl)-1</u>
	propyle	:	benzimidazolyl-1- <u>/carbamate de méthyle</u>
35	diéthylamino-4 butyle	:	N- <u>-(diéthylamino-4 butylcarbamoyl)-1</u>
		:	benzimidazolyl-1- <u>/carbamate de méthyle</u>
	pipéridino-2 éthyle	:	N- <u>-(pipéridino-2 éthylcarbamoyl)-1</u>
		:	benzimidazolyl-1- <u>/carbamate de méthyle</u>
	pipéridino-3 propyle	:	N- <u>-(pipéridino-3 propylcarbamoyl)-1 benzimida-</u>
		:	zolyl-1- <u>/carbamate de méthyle</u>
40	pyrrolidino-2 éthyle	:	N- <u>-(pipéridino-2 éthylcarbamoyl)-1</u>
		:	benzimidazolyl-1- <u>/carbamate de méthyle</u>

pyrrolidino-3 propyle :N-—(pyrrolidino-3 propylcarbamoyl)-1
 : benzimidazolyl-2 carbamate de méthyle
 (méthyl-4 pipérazinyl-1) :N-—(méthyl-4 pipérazinyl-1)-2 éthylcarbamoyl/
 -2 éthyle :—1 benzimidazolyl-2 carbamate de méthyle
 (éthyl-4 pipérazinyl-1) :N-—(éthyl-4 pipérazinyl-1)-2 éthylcarbamoyl/
 5 -2 éthyle :—1 benzimidazolyl-2 carbamate de méthyle
 :
 Exemple 38

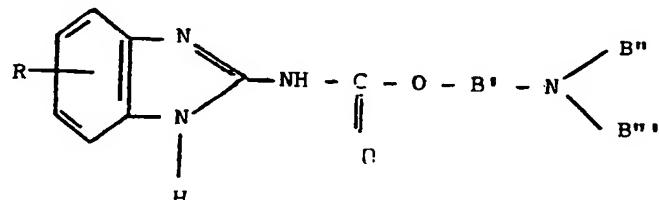
N-(trichlorométhane-sulfényle-1 benzimidazolyl-2) carbamate de diméthylamino-2 éthyle

10 Dans 350 millilitres de dioxane anhydre, on introduit 23,2 grammes (0,1 mole) de N-(benzimidazolyl-2) carbamate de diméthylamino-2 éthyle ; on refroidit vers 15° C et, tout en agitant, on ajoute doucement 18,6 grammes (0,1 mole) de perchlorométhylmercaptopan ; on continue à refroidir et ajoute peu à peu 8,4 grammes (0,1 mole) de bicarbonate de sodium ; on 15 chauffe doucement de façon à atteindre un léger reflux en une heure puis filtre pour éliminer le chlorure de sodium ; on lave le résidu au dioxane bouillant et réunit les fractions liquides ; le dioxane est évaporé sous pression réduite ; on lave avec un peu de pentane et sèche sous pression réduite.

20 Exemple 39

Le tableau ci-dessous indique les composés qui peuvent être obtenus lorsque le N-(benzimidazolyl-2) carbamate de diméthylamino-2 éthyle est remplacé dans la réaction par un autre ester benzimidazole-carbamique correspondant à la formule générale suivante :

25



30

Ester benzimidazole-carbamique utilisé :

	R	:	B'	:	B''	:	B'''	:	Composé obtenu
35	:	:	:	:	:	:	:	:	
	:	:	:	:	:	:	:	:	
	Hydrogène: -CH ₂ -CH ₂ -	:Ethyle	:Ethyle	:N-(trichlorométhane-sulfényle-1					
	:	:	:	:benzimidazolyl-2) carbamate de					
40	:	:	:	:diéthylamino-2 éthyle					

Méthyl-5 : -CH₂-CH₂- : Méthyle : Méthyle : N-(méthyl-5 trichlorométhane-
 : : : : : sulfényl-1 benzimidazolyl-2) carba-
 : : : : : mate de diméthylamino-2 éthyle
 Diméthyl : -CH₂-CH₂- : Méthyle : Méthyle : N-(diméthyl-4,5 trichlorométhane-
 5 4,5 : : : : : sulfényl-1 benzimidazolyl-2)
 : : : : : carbamate de diméthylamino-2 éthyle
 Chloro-5 : -CH₂-CH₂- : Méthyle : Méthyle : N-(chloro-5 trichlorométhane-
 : : : : : sulfényl-1 benzimidazolyl-2) car-
 : : : : : bamate de diméthylamino-2 éthyle
 10 Dichloro- : -CH₂-CH₂- : Méthyle : Méthyle : N-(dichloro-4,5 trichlorométhane-
 4,5 : : : : : sulfényl-1 benzimidazolyl-2)
 : : : : : carbamate de diméthylamino-2 éthy-
 : : : : : le
 Ethoxy-5 : -CH₂-CH₂- : Méthyle : Méthyle : N-(éthoxy-5 trichlorométhane-
 15 : : : : : sulfényl-1 benzimidazolyl-2) carba-
 : : : : : mate de diméthylamino-2 éthyle
 Phényl-5 : -CH₂-CH₂- : Méthyle : Méthyle : N-(phényl-5 trichlorométhane-
 : : : : : sulfényl-1 benzimidazolyl-2) carba-
 : : : : : mate de diméthylamino-3 propyle
 20 Hydrogène : -CH₂-CH₂- : Méthyle : Méthyle : N-(trichlorométhane-sulfényl-1 benzi-
 : CH₂ : : : : midazolyl-2) carbamate de diméthyl-
 : : : : : amino-3 propyle
 Chloro-5 : -CH₂-CH₂- : Méthyle : Méthyle : N-(chloro-5 trichlorométhane-
 : CH₂ : : : : sulfényl-1 benzimidazolyl-2) carba-
 25 : : : : : mate de diméthylamino-3 propyle
 Butyl-4 : -CH₂-CH₂- : Méthyle : Méthyle : N-(butyl-4 trichlorométhane-
 : CH₂ : : : : sulfényl-1 benzimidazolyl-2) car-
 : : : : : bamate de diméthylamino-3 propyle
 Hydrogène : -CH₂-CH₂- : Ethyle : Ethyle : N-(trichlorométhane-sulfényl-1
 30 : CH₂ : : : : benzimidazolyl-2) carbamate de
 : : : : : diéthylamino-3 propyle
 Hydrogène : -CH₂-CH₂- : -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂- : N-(trichlorométhane-sulfényl-1
 : : : : : benzimidazolyl-2) carbamate de
 : : : : : pyrrolidino-2 éthyle
 35 Hydrogène : -CH₂-CH₂- : -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂- : N-(trichlorométhane-sulfényl-1
 : : : CH₂ : : benzimidazolyl-2) carbamate de
 : : : : : pipéridino-2 éthyle
 Hydrogène : -CH₂-CH₂- : -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂- : N-(trichlorométhane-sulfényl-1
 : : : : : benzimidazolyl-2) carbamate de
 40 : : : CH₃ : : morpholino-2 éthyle

Hydrogène: $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$: $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$: $\text{N}-(\text{trichlorométhane-sulfényle-1}$
 : : : : : $\text{benzimidazolyl-2})$
 : : : : : $\text{carbamate de (méthyl-4 pipérazin-nyl-1)-2 éthyle}$
 5 : : : : :

Exemple 40

Le tableau ci-dessous indique les composés qui peuvent être obtenus lorsque le chlorure de trichlorométhane-sulfényle est remplacé dans la réaction par un autre chlorure sulfényle de formule générale Cl-S-Z' .

10

Chlorure	:	
utilisé	:	
	:	Composé obtenu
Z'	:	

15

	:	
$-\text{CCl}_2-\text{CCl}_2\text{H}$: $\text{N}-\text{C}_2\text{H}(\text{tétrachloro-1,1,2,2, éthano-sulfényle-1 benzimidazolyl-2})/\text{carbamate de diméthylamino-2 éthyle}$	
$-\text{CFCI}_2$: $\text{N}-(\text{dichlorofluorométhane-sulfényle-1 benzimidazolyl-2})/\text{carbamate de diméthylamino-2 éthyle}$	
20 $-\text{CF}_2-\text{CClPH}$: $\text{N}-\text{C}_2\text{H}(\text{chloro-2 trifluoro-1,1,2 éthane-sulfényle-1 benzimidazolyl-2})/\text{carbamate de diméthylamino-2 éthyle}$	
$-\text{CCl}=\text{CClH}$: $\text{N}-\text{C}_2\text{H}(\text{dichloro-1,2 éthylène-sulfényle-1 benzimidazolyl-2})/\text{carbamate de diméthylamino-2 éthyle}$	
25 $-\text{CCl}=\text{CCl}_2$: $\text{N}-\text{C}_2\text{H}(\text{trichloro-1,2,2 éthylène-sulfényle-1 benzimidazolyl-2})/\text{carbamate de diméthylamino-2 éthyle}$	

Exemple 41

$\text{N}-(\text{butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2}) \text{N-phenyl carbamate de méthyle}$

Procédé A - dans 5 litres de chloroforme, on introduit 255 grammes (1 mole) 30 de $\text{N}-(\text{benzimidazolyl-2}) \text{N-phenyl carbamate de méthyle}$, puis, en agitant énergiquement, on ajoute peu à peu 99 grammes (1 mole) d'isocyanate de butyle et continue d'agiter pendant une heure ; on élimine le chloroforme par évaporation sous pression réduite ; le résidu est lavé deux fois au pentane et séché sous vide.

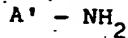
35 Procédé B - dans 3 litres de dioxane, on introduit 255 grammes (1 mole) de $\text{N}-(\text{benzimidazolyl-2}) \text{N-phenyl carbamate de méthyle}$ et 101 grammes (1 mole) de triéthylamine puis, en agitant énergiquement, on ajoute peu à peu 136 grammes (1 mole) de chlorure de butylcarbamoyle ; on refroidit, si besoin, de façon à ne pas dépasser une température de 30 à 35° C ; on continue 40 d'agiter pendant 3 heures ; on sépare le chlorhydrate de triéthylamine par

filtration puis élimine le dioxane par évaporation sous pression réduite ; on lave deux fois au pentane et sèche sous vide.

Procédé C - dans 2 litres de benzène, on introduit 255 grammes (1 mole) de N-(benzimidazolyl-2) N-phényle carbamate de méthyle et 202 grammes (2 moles) de triéthylamine ; on refroidit entre 0 et 5° C et ajoute peu à peu un litre de benzène dans lequel on a dissout 100 grammes (1 mole) de phosgène ; on agite encore pendant une heure en laissant venir la température vers 20/25° C, on filtre, à l'abri de l'air humide, pour éliminer le chlorhydrate de triéthylamine ; on ajoute alors, peu à peu, au filtrat 73 grammes (1 mole) de monobutylamine en agitant énergiquement ; on porte ensuite pendant une heure au reflux puis sépare le chlorhydrate de triéthylamine par filtration et élimine le benzène par distillation sous pression réduite ; on lave deux fois au pentane et sèche sous vide.

Exemple 42

15 Le tableau ci-après indique les composés qui peuvent être obtenus lorsqu'on utilise dans l'un des trois procédés de l'exemple 41 un isocarbonate, un chlorure de carbamoyle ou une amine de formules suivantes :



A'	:	Composé obtenu
Méthyle	:	:N-(méthylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2) N-phényle carbamate de méthyle
Ethyle	:	:N-(éthylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2) N-phényle carbamate de méthyle
Propyle	:	:N-(propylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2) N-phényle carbamate de méthyle
Isopropyle	:	:N-(isopropylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2) N-phényle carbamate de méthyle
Isobutyle	:	:N-(isobutylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2) N-phényle carbamate de méthyle
Isoamyle	:	:N-(isoamylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2) N-phényle carbamate de méthyle
Diméthylamino-2 éthyle	:	:N-(diméthylamino-2 éthylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2) N-phényle carbamate de méthyle
Cyclohexyle	:	:N-(cyclohexylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2) N-phényle carbamate de méthyle
40 cyclohexyl-méthyle	:	:N-(cyclohexylméthylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)

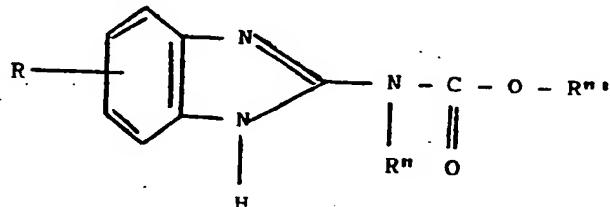
	:N-phenyl carbamate de méthyle
Méthyl-3	:N-/(méthyl-3 cyclohexylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2/
cyclohexyle	:N-phenyl carbamate de méthyle
Phényle	:N-(phenylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2) N-phenyl
5	:carbamate de méthyle
Chloro-4	:N-/(chloro-4 phenylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2/
phényle	:N-phenyl carbamate de méthyle
Méthoxy-4	:N-/(méthoxy-4 phenylcarbamoyl)-1 benzimidazolyl-2/
phényle	:N-phenyl carbamate de méthyle
10 Furyle-2	:N-/(furyl-2 carbamoyl)-1 benzimidazolyl-2/
	:N-phenyl carbamate de méthyle
Thiènyle-2	:N-/(thienyl-2 carbamoyl)-1 benzimidazolyl-2/
	:N-phenyl carbamate de méthyle
Chloro-5	:N-/(chloro-5 furyl-2 carbamoyl)-1 benzimidazolyl-2/
15 furyle-2	:N-phenyl carbamate de méthyle
Pyridyle-4	:N-/(pyridyl-4 carbamoyl)-1 benzimidazolyl-2/
	:N-phenyl carbamate de méthyle
Oxazolyle-4	:N-/(oxazolyl-4 carbamoyl)-1 benzimidazolyl-2/
	:N-phenyl carbamate de méthyle
20 Thiazolyle-4	:N-/(thiazolyl-4 carbamoyl)-1 benzimidazolyl-2/
	:N-phenyl carbamate de méthyle
Thiazolyle-2	:N-/(thiazolyle-2 carbamoyl)-1 benzimidazolyl-2/
	:N-phenyl carbamate de méthyle

25

Exemple 43

Le tableau ci-après indique les composés qui peuvent être obtenus lorsque le N-(benzimidazolyl-2) N-phenyl carbamate de méthyle est remplacé dans les réactions de l'exemple 41 par un autre ester benzimidazole-carbamique de formule générale :

30



35

Benzimidazole utilisé :

Composé obtenu

40

R :	R'' :	R''' :	:
:	:	:	:

Hydrogène: Phényle	: Ethyle	: N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
:	:	: N-phényl carbamate d'éthyle
Hydrogène: Phényle	: Diméthyla-	: N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
:	: mino-2 éthyle	: N-phényl carbamate de diméthylamino-2
:	:	: éthyle
5 Hydrogène: Phényle	: propyle	: N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
:	:	: N-phényl carbamate de propyle
Hydrogène: Phényle	: Diméthyla-	: N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
:	: mino-3	: N-phényl carbamate de diméthylamino-3
:	: propyle	: propyle
10 Hydrogène: Phényle	: Butyle	: N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
:	:	: N-phényl carbamate de butyle
Hydrogène: Phényle	: Méthoxy-2	: N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
:	: éthyle	: N-phényl carbamate de méthoxy-2 éthyle
Hydrogène: Phényle	: Allyle	: N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
15 :	:	: N-phényl carbamate d'allyle
Hydrogène: Phényle	: Cyclohexyle	: N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
:	:	: N-phényl carbamate de cyclohexyle
Hydrogène: Phényle	: Benzyle	: N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
:	:	: N-phényl carbamate de benzyle
20 Hydrogène: Phényle	: Cyclohexyl-	: N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
:	: méthyle	: N-phényl carbamate de cyclohexylméthyl-
:	:	: le
Hydrogène: Phényle	: Méthyl-4	: N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
:	: cyclohexyle	: N-phényl carbamate de méthyl-4 cyclo-
25 :	:	: xyle
Hydrogène: Phényle	: Cinnamyle	: N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
:	:	: N-phényl carbamate de cinnamyle
Hydrogène: Phényle	: Phényle	: N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
:	:	: N-phényl carbamate de phényle
30 Hydrogène: Phényle	: Méthoxy-4	: N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
:	: phényle	: N-phényl carbamate de méthoxy-4 phényle
Hydrogène: Phényle	: Chlоро-4	: N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
:	: phényle	: N-phényl carbamate de chlоро-4 phényle
Hydrogène: Phényle	: Cyano-4	: N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
35 :	: phényle	: N-phényl carbamate de cyano-4 phényle
Hydrogène: Phényle	: Nitro-2	: N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
:	: phényle	: N-phényl carbamate de nitro-2 phényle
Hydrogène: Phényle	: Furyl-2	: N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
:	:	: N-phényl carbamate de furyle-2
40 Hydrogène: Phényle	: Thiényl-2	: N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)

	:	:	: N-phényle carbamate de thiényl-2
Hydrogène:Phényle	:	:Chloro-5	:N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
	:	:furyl-2	:N-phényle carbamate de chloro-5 furyl-
	:	:	:2
5 Hydrogène:Phényle	:	:Pyridyl -4	:N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
	:	:	:N-phényle carbamate de pyridyle-4
Hydrogène:Phényle	:	:Oxazolyl-4	:N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
	:	:	:N-phényle carbamate de oxazolyle-4
Hydrogène:Phényle	:	:Thiazolyl-2	:N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
10	:	:	:N-phényle carbamate de thiazolyle-2
Hydrogène:Phényle	:	:Thiazolyl-4	:N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
	:	:	:N-phényle carbamate de thiazolyle-4
Méthyl-5 :Phényle	:	:Méthyle	:N-(méthyl-5 butylcarbamoyl-1
	:	:	:benzimidazolyl-2) N-phényle carbamate
15	:	:	:de méthyle
Butyl-5 :Phényle	:	:Méthyle	:N-(butyl-5 butylcarbamoyl-1
	:	:	:benzimidazolyl-2) N-phényle carbamate
	:	:	:de méthyle
Chloro-5 :Phényle	:	:Méthyle	:N-(chloro-5 butylcarbamoyl -1
20	:	:	:benzimidazolyl-2) N-phényle carbamate
	:	:	:de méthyle
Phényl-5 :Phényle	:	:Méthyle	:N-(phényl-5 butylcarbamoyl-1
	:	:	:benzimidazolyl-2) N-phényle carbamate
	:	:	:de méthyle
25 Hydrogène:Chloro-4	:	:Méthyle	:N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
:phényle	:	:	:N-(chloro-4 phényl) carbamate de méthyle
	:	:	
Hydrogène:Méthoxy-4	:	:Méthyle	:N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
:phényle	:	:	:N-(méthoxy-4 phényl) carbamate de
30	:	:	:méthyle
Hydrogène:Nitro-2	:	:Méthyle	:N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
:phényle	:	:	:N-(nitro-2 phényl) carbamate de méthyle
Hydrogène:Naphtyl-1	:	:Méthyle	:N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
	:	:	:N-(naphtyl-1) carbamate de méthyle
35 Hydrogène:Naphtyl-2	:	:Méthyle	:N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
	:	:	:N-(naphtyl-2) carbamate de méthyle
Hydrogène:Furyl-2	:	:Méthyle	:N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
	:	:	:N-(furyl-2) carbamate de méthyle
Hydrogène:Thiényl-2	:	:Méthyle	:N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
40	:	:	:N-(thiényl-2) carbamate de méthyle

Hydrogène:Pyridyl-2	:Méthyle	:N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
:	:	:N-(pyridyl-2) carbamate de méthyle
Hydrogène:Chloro-5	:Méthyle	:N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
:	:	:N-(chloro-5 furyl-2)
5	:	:carbamate de méthyle
Hydrogène:Thiazolyl-2	:Méthyle	:N-(butylcarbamoyl-1 benzimidazolyl-2)
:	:	:N-(thiazolyl-2) carbamate de méthyle
:	:	:

Exemple 44

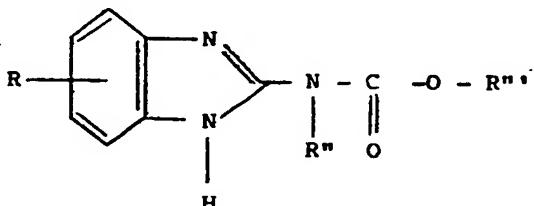
10 N-(méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2) N-phényl carbamate de méthyle
 Dans 300 millilitres de chloroforme anhydre, on introduit 25,5 grammes (0,1 mole) de N-(benzimidazolyl-2) N-phényl carbamate de méthyle ; on ajoute 8,4 grammes (0,1 mole) de bicarbonate de sodium sec en poudre fine puis, en agitant fortement, on introduit peu à peu 16,4 grammes (0,1 mole)

15 de chloroformate de méthyle. On agite pendant deux heures puis porte au reflux pendant deux heures ; on abandonne jusqu'au lendemain, élimine le chlorure de sodium par filtration et évapore le solvant au bain-marie sous pression réduite ; le résidu est lavé avec un peu de pentane et séché sous vide.

20 Suivant une variante du procédé ci-dessus, on remplace le bicarbonate de sodium par 10,1 grammes (0,1 mole) de triéthylamino, le solvant étant alors de benzène ou le dioxanne.

Exemple 45

Le tableau ci-après indique les composés qui peuvent être obtenus lorsque le N(benzimidazolyl-2) N-phényl carbamate de méthyle est remplacé dans la réaction de l'exemple 44 par un autre ester benzimidazole-carbamique correspondant à la formule générale suivante :



35 Benzimidazole utilisé :

Composé obtenu

Hydrogène: Phényle : Ethyle : N-(méthoxycarbonyl)-1-benzimidazolyl-2)

40 : : : : N-phényl carbamate d'éthyle

	Hydrogène : Phényle : Diméthylamino-2:N-(méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
	: :éthyle :N-phényle carbamate de diméthylamino-2
	: :éthyle
	Hydrogène : Phényle : Propyle :N-(méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
5	: : :N-phényle carbamate de propyle
	Hydrogène : Phényle : Diméthylamino-3:N-(méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
	: :propyle :N-phényle carbamate de diméthylamino-3
	: :propyle
	Hydrogène : Phényle : Butyle :N-(méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
10	: : :N-phényle carbamate de butyle
	Hydrogène : Phényle : Méthoxy-2 :N-(méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
	: :éthyl :N-phényle carbamate de méthoxy-2 éthyle
	Hydrogène : Phényle : Allyle :N-(méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
	: : :N-phényle carbamate d'allyle
15	Hydrogène : Phényle : Cyclohexyle :N-(méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
	: : :N-phényle carbamate de cyclohexyle
	Hydrogène : Phényle : Benzyle :N-(méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
	: : :N-phényle carbamate de benzyle
	Hydrogène : Phényle : Cyclohexyl- :N-(méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
20	: :méthyle :N-phényle carbamate de cyclohexylméthyle
	: : :N-(méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
	Hydrogène : Phényle : Méthyl-4 :N-(méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
	: :cyclohexyle :N-phényle carbamate de méthyl-4 cyclohexyle
	: : :N-(méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
25	Hydrogène : Phényle : Cinnamyle :N-(méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
	: : :N-phényle carbamate de cinnamyle
	Hydrogène : Phényle : Phényle :N-(méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
	: : :N-phényle carbamate de phényle
	Hydrogène : Phényle : Méthoxy-4 :N-(méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
30	: :phényle :N-phényle carbamate de méthoxy-4 phényle
	: : :N-(méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
	Hydrogène : Phényle : Chloro-4 :N-(méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
	: :phényle :N-phényle carbamate de chloro-4 phényle
	Hydrogène : Phényle : Cyano-4 :N-(méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
35	: :phényle :N-phényle carbamate de cyano-4 phényle
	Hydrogène : Phényle : Nitro-2 :N-(méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
	: : :N-phényle carbamate de nitro-2 phényle
	Hydrogène : Phényle : Furyl-2 :N-(méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
	: : :N-phényle carbamate de furyle-2
40	Hydrogène : Phényle : Thiényl-2 :N-(méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)

	:	:	
Hydrogène	:Phényle	:Chloro-5	:N-phényl carbamate de thiènyle-2
	:	:furyl-2	:N-(méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
Hydrogène	:Phényle	:Pyridyle-4	:N-phényl carbamate de chloro-5 furyle-2
5	:	:	:N-(méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
Hydrogène	:Phényle	:Oxazolyl-4	:N-phényl carbamate de pyridyle-4
	:	:	:N-(méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
Hydrogène	:Phényle	:Thiazolyl-2	:N-phényl carbamate d'oxazolyle-4
	:	:	:N-(méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
10	Hydrogène	:Phényle	:N-phényl carbamate de thiazolyle-2
	:	:	:N-(méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
Méthyl-5	:Phényle	:Méthyle	:N-phényl carbamate de thiazolyle-4
	:	:	:N-(méthyl-5 méthoxycarbonyl-1
	:	:	:benzimidazolyl-2) N-phényl carbamate
15	Butyl-5	:Phényle	:de méthyle
	:	:	:N-(butyl-5 méthoxycarbonyl-1
	:	:	:benzimidazolyl-2) N-phényl carbamate
Chloro-5	:Phényle	:Méthyle	:de méthyle
	:	:	:N-(chloro-5 méthoxycarbonyl-1
20			:benzimidazolyl-2) N-phényl carbamate
	:	:	:de méthyle
Hydrogène	:Chloro-4:Méthyle		:N-(méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
	:phényle	:	:N-(chloro-4 phényle) carbamate de méthyle
	:	:	:le
Hydrogène	:Méthoxy-4:Méthyle		:N-(méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
25		:phényle	:N-(méthoxy-4 phényle) carbamate de méthyle
	:	:	:le
Hydrogène	:Nitro-2 :Méthyle		:N-(méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
	:phényle	:	:N-(nitro-2 phényle) carbamate de méthyle
Hydrogène	:Naphtyl	:Méthyle	:N-(méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
30		:-1	:N-(naphtyl-1) carbamate de méthyle
Hydrogène	:Furyl-2 :Méthyle		:N-(méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
	:	:	:N-(furyl-2) carbamate de méthyle
Hydrogène	:Thiényle-2:Méthyle		:N-(méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
	:	:	:N-(thiényle-2) carbamate de méthyle
35	Hydrogène	:Pyridyl-2:Méthyle	:N-(méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
	:	:	:N-(pyridyl-2) carbamate de méthyle
Hydrogène	:Chloro-5:Méthyle		:N-(méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
	:	:	:N-(chloro-5 furyl-2)
	:	:	:carbamate de méthyle
40	Hydrogène	:Thiazo- :Méthyle	:N-(méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)

	:lyl-2 :	:N-(thiazolyl-2) carbamate de méthyle
	Hydr gène :Oxazolyl-:Méthyle	:N-(méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
	:2 :	:N-(oxazolyl-2) carbamate de méthyle
	Hydrogène :Naphtyl-2:Méthyle	:N-(méthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
5	: : :	:N-(naphtyl-2) carbamate de méthyle,
	: :	:

Exemple 46

Le tableau ci-après indique les composés qui peuvent être obtenus lorsque le chloroformiate de méthyle est remplacé dans la réaction de 10 l'exemple 44 par un autre ester chloroformique de formule générale Cl.CO.O.R^{**}.

	Ester utilisé	Composé obtenu
15	R ^{**}	
	:	
	Ethyle	:N-(éthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2) N-phényl carbamate de méthyle
20	Diméthylamino-2 éthyle	:N-/(diméthylamino-2 éthoxycarbonyl)-1 benzimidazo- :lyl-2/N-phényl carbamate de méthyle
25	Propyle	:N-(propoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2) N-phényl carbamate de méthyle
30	Diméthylamino-3 propyle	:N-/(diméthylamino-3 propoxycarbonyl)-1 benzimidazo- :lyl-2/N-phényl carbamate de méthyle
35	Butyle	:N-(butoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2) N-phényl carbamate de méthyle
40	Méthoxy-2 éthyle	:N-/(méthoxy-2 éthoxycarbonyl)-1 benzimidazolyl-2/N-phényl carbamate de méthyle
	Allyle	:N-(allyloxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2) N-phényl carbamate de méthyle
	Cyclohexyle	:N-(cyclohexyloxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
	Benzyle	:N-phényl carbamate de méthyle
	cyclohexyl-méthyle	:N-(cyclohexylméthoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
	Méthyl-4 cyclohexyle	:N-/(méthyl-4 cyclohexyloxycarbonyl)-1 benzimidazo- :lyl-2/N-phényl carbamate de méthyle
	Cinnamyle	:N-(cinnamyloxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2) N-phényl carbamate de méthyle

Phényle	:N-(phénoxycarbonyl-1 benzimidazolyl-2) N-phényle carbamate de méthyle
Méthoxy-4 phényle	:N-/(méthoxy-4 phénoxycarbonyl)-1 benzimidazolyl-2/ N-phényle carbamate de méthyle
5 Chloro-4 phényle	:N-/(chloro-4 phénoxycarbonyl)-1 benzimidazolyl-2/ N-phényle carbamate de méthyle
cyano-4 phényle	:N-/(cyano-4 phénoxycarbonyl)-1 benzimidazolyl-2/ N-phényle carbamate de méthyle
Nitro-2 phényle	:N-/(nitro-2 phénoxycarbonyl)-1 benzimidazolyl-2/ N-phényle carbamate de méthyle
10 Furyl-2	:N-/(furyl-2 oxycarbonyl)-1 benzimidazolyl-2/ N-phényle carbamate de méthyle
Thiényl-2	:N-/(thiényl-2 oxycarbonyl)-1 benzimidazolyl-2/ N-phényle carbamate de méthyle
15 Chloro-5 furyl-2	:N-/(chloro-5 furyl-2 oxycarbonyl)-1 benzimidazolyl-2/ N-phényle carbamate de méthyle
Pyridyl-4	:N-/(pyridyl-4 oxycarbonyl)-1 benzimidazolyl-2/ N-phényle carbamate de méthyle
Oxazolyl-4	:N-/(oxazolyl-4 oxycarbonyl)-1 benzimidazolyl-2/ N-phényle carbamate de méthyle
20 Thiazolyl-2	:N-/(thiazolyl-2 oxycarbonyl)-1 benzimidazolyl-2/ N-phényle carbamate de méthyle
Thiazolyl-4	:N-/(thiazolyl-4 oxycarbonyl)-1 benzimidazolyl-2/ N-phényle carbamate de méthyle
25	

Exemple 47.

Le tableau ci-après indique les composés qui peuvent être obtenus lorsque le chloroformate de méthyle est remplacé dans la réaction de l'exemple 44 par un thioester chloroformique de formule générale Cl.CZ.Y.R".

Z : Y : R"	:	Composé obtenu
:	:	
S : O : Méthyle	:N-(méthoxycarbothiptyl-1 benzimidazolyl-2) N-phényle carbamate de méthyle	
35 O : S : Méthyle	:N-(méthylthiocarbonyl-1 benzimidazolyl-2) N-phényle carbamate de méthyle	
S : S : Méthyle	:N-(méthylthiocarbothiptyl-1 benzimidazolyl-2) N-phényle carbamate de méthyle	
S : O : Propyle	:N-(propoxycarbothiptyl-1 benzimidazolyl-2) N-phényle carbamate de méthyle	
40	:	

S : O : Butyle :N-(butoxycarbothiyl-1 benzimidazolyl-2) N-phényle
 : : :carbamate de méthyle
 S : O :Phényle :N-(phénoxycarbothiyl-1 benzimidazolyl-2) N-phényle
 : : :carbamate de méthyle
 5 S : O :Cyclohexyl- :N-(cyclohexyloxycarbothiyl-1 benzimidazolyl-2)
 : :xyle :N-phényle carbamate de méthyle
 S : O :Thiazolyl:N-/(thiazolyl-4 oxycarbothiyl)-1 benzimidazolyl-2/
 : : -4 :N-phényle carbamate de méthyle
 S : O :Furyl-2 :N-/(furyl-2 oxycarbothiyl)-1 benzimidazolyl-2/
 10 : : :N-phényle carbamate de méthyle
 S : O :Chloro-2 :N-/(chloro-2 phénoxycarbothiyl)-1 benzimidazolyl-2/
 : :phényle :N-phényle carbamate de méthyle
 S : O :Chloro-5 :N-/(chloro-5 furyl-2 oxycarbothiyl)-1 benzimidazolyl
 : :furyl-2 : -2 / N-phényle carbamate de méthyle.
 15 O : S :Propyle :N-(propylthiocarbonyl-1 benzimidazolyl-2) N-phényle
 : : :carbamate de méthyle
 O : S :Butyle :N-(butylthiocarbonyl-1 benzimidazolyl-2) N-phényle
 : : :carbamate de méthyle
 O : S :Phényle :N-(phénylthiocarbonyl-1 benzimidazolyl-2) N-phényle
 20 : : :carbamate de méthyle
 O : S :Cyclohexyl- :N-(cyclohexylthiocarbonyl-1 benzimidazolyl-2)
 : :xyle :N-phényle carbamate de méthyle
 O : S :Thiazolyl:N-/(thiazolyl-4 thiocarbonyl)-1 benzimidazolyl-2/
 : : -4 :N-phényle carbamate de méthyle
 25 O : S :Furyl-2 :N-/(furyl-2 thiocarbonyl)-1 benzimidazolyl-2/
 : : :N-phényle carbamate de méthyle
 O : S :Chloro-2 :N-/(chloro-2 phénylthiocarbonyl)-1 benzimidazolyl-2
 : :phényle :N-phényle carbamate de méthyle
 O : S :Chloro-5 :N-/(chloro-5 furyl-2 thiocarbonyl)-1 benzimidazolyl-2
 30 : :furyl-2 : -2 / N-phényle carbamate de méthyle
 : : : :

Exemple 48

N-(trichlorométhane-sulfényle-1 benzimidazolyl-2) N-phényle carbamate de méthyle

35 Dans 450 millilitres de dioxane anhydre, on introduit 25,5 grammes (0,1 mole) de N-(benzimidazolyl-2) N-phényle carbamate de méthyle ; on ajoute 10,1 grammes de triéthylamine ; on refroidit vers 5° C et, tout en agitant et continuant à refroidir pour maintenir une température voisine de 5° C, on ajoute lentement 18,6 grammes (0,1 mole) de perchlorométhylmercaptopan ; lorsque l'introduction est terminée, on laisse la tempéra-

ture r venir à l'ambiante et maintient ainsi pendant une heure. On élimine le chlorhydrate de triéthylamine par filtration et évapore le dioxane sous pression réduite ; on lave le résidu avec un peu de pentane et sèche sous pression réduite.

5 Suivant une variante du procédé ci-dessus, on remplace la triéthylamine par le bicarbonate de sodium ; le solvant étant alors le chloroforme ou le benzène.

Exemple 49

En remplaçant le perchlorométhylmercaptop (chlorure de trichlorométhane-sulfényle) par un autre chlorure de sulfényle halogéné, de formule générale $Z'-S-Cl$, dans la réaction de l'exemple 48, on obtient, notamment, les composés ci-après :

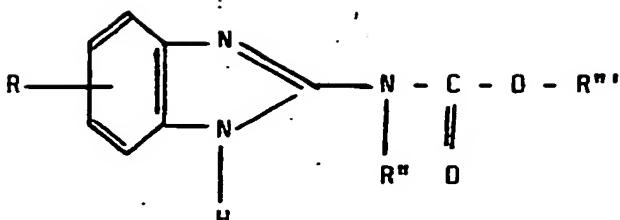
Chlorure utilisé :

15	<u>Z'</u>	Composé obtenu
	:	
20	$-CCl_2F$:N-(dichlorofluorométhane-sulfényle-1 benzimidazolyl-2) :N-phényl carbamate de méthyle
	$-CCl_2Cl$:N-(chlorodifluorométhane-sulfényle-1 benzimidazolyl-2) :N-phényl carbamate de méthyle
	$-CF_3$:N-(trifluorométhane-sulfényle-1 benzimidazolyl-2) :N-phényl carbamate de méthyle
25	$-CCl_2-CHCl_2$:N-(tétrachloro-1,1,2,2 éthane-sulfényle)-1 :benzimidazolyl-2/N-phényl carbamate de méthyle
	$-CHCl-CCl_3$:N-(tétrachloro-1,2,2,2 éthane-sulfényle)-1 :benzimidazolyl-2/N-phényl carbamate de méthyle
	$-CF_2-CHClF$:N-(chloro-2 trifluoro-1,1,2 éthane-sulfényle)-1 :benzimidazolyl-2/N-phényl carbamate de méthyle
30	$-CCl=CHCl$:N-(dichloro-1,2 éthylène-sulfényle)-1 benzimidazolyl-2/ :N-phényl carbamate de méthyle
	$-CCl=CCl_2$:N-(chloro-1,2,2 éthylène-sulfényle)-1 :benzimidazolyl-2/N-phényl carbamate de méthyle
	:	

35

Exemple 50

Le tableau ci-après indique les composés qui peuvent être obtenus lorsque le N-(benzimidazolyl-2) N-phényl carbamate de méthyle est remplacé dans la réaction de l'exemple 48 par un autre ester benzimidazole-carbamique correspondant à la formule générale suivante :



5

Benzimidazole utilisé				Composé obtenu
	R	R''	R'''	
10	:	:	:	
	Hydrogène	:Phényle	:Ethyle	:N-(trichlorométhane-sulfényl-1
	:	:	:	:benzimidazolyl-2) N-phényl car-
	:	:	:	:bamate d'éthyle
15	Hydrogène	:Phényle	:Diméthylamino	:N-(trichlorométhane-sulfényl-1
	:	:	:-2 éthyle	:benzimidazolyl-2) N-phényl car-
	:	:	:	:bamate de diméthylamino-2 éthyle
	Hydrogène	:Phényle	:Propyle	:N-(trichlorométhane-sulfényl-1
	:	:	:	:benzimidazolyl-2) N-phényl car-
	:	:	:	:bamate de propyle
20	Hydrogène	:Phényle	:Diméthylamino	:N-(trichlorométhane-sulfényl-1
	:	:	:-3 propyle	:benzimidazolyl-2) N-phényl car-
	:	:	:	:bamate de diméthylamino-3 propyle
	Hydrogène	:Phényle	:Butyle	:N-(trichlorométhane-sulfényl-1
	:	:	:	:benzimidazolyl-2) N-phényl car-
25		:	:	:bamate de butyle
	Hydrogène	:Phényle	:Méthoxy-2	:N-(trichlorométhane-sulfényl-1
	:	:	:éthyle	:benzimidazolyl-2) N-phényl car-
	:	:	:	:bamate de méthoxy-2 éthyle
	Hydrogène	:Phényle	:Allyle	:N-(trichlorométhane-sulfényl-1
30		:	:	:benzimidazolyl-2) N-phényl car-
	:	:	:	:bamate de allyle
	Hydrogène	:Phényle	:Cyclohexyle	:N-(trichlorométhane-sulfényl-1
	:	:	:	:benzimidazolyl-2) N-phényl car-
	:	:	:	:bamate de cyclohexyle
35	Hydrogène	:Phényle	:Benzyle	:N-(trichlorométhane-sulfényl-1
	:	:	:	:benzimidazolyl-2) N-phényl car-
	:	:	:	:bamate de benzyle
	Hydrogène	:Phényle	:Cyclohexylméthy-	:N-(trichlorométhane-sulfényl-1

	:	:le	:benzimidazolyl-2) N-phényl car-
	:	:	:bamate de cyclohexylméthyle
	Hydrogène :Phényle	:Méthyl-4	:
	:	:cyclohexyle	:N-(trichlorométhane-sulfényl-1
5	:	:	:benzimidazolyl-2) N-phényl car-
	:	:	:bamate de méthyl-4 cyclohexyle
	Hydrogène :Phényle	:Cinnamyle	:N-(trichlorométhane-sulfényl-1
	:	:	:benzimidazolyl-2) N-phényl car-
	:	:	:bamate de cinnamyle
10	Hydrogène :Phényle	:Phényle	:N-(trichlorométhane-sulfényl-1
	:	:	:benzimidazolyl-2) N-phényl car-
	:	:	:bamate de phényle
	Hydrogène :Phényle	:Méthoxy-4	:N-(trichlorométhane-sulfényl-1
	:	:phényle	:benzimidazolyl-2) N-phényl car-
15	:	:	:bamate de méthoxy-4 phényle
	Hydrogène :Phényle	:Chloro-4 phényle	:N-(trichlorométhane-sulfényl-1
	:	:	:benzimidazolyl-2) N-phényl car-
	:	:	:bamate de chloro-4 phényle
	Hydrogène :Phényle	:Cyano-4 phényle	:N-(trichlorométhane-sulfényl-1
20	:	:	:benzimidazolyl-2) N-phényl car-
	:	:	:bamate de cyano-4 phényle
	Hydrogène :Phényle	:Nitro-2 phényle	:N-(trichlorométhane-sulfényl-1
	:	:	:benzimidazolyl-2) N-phényl car-
	:	:	:bamate de nitro-2 phényle
25	Hydrogène :Phényle	:Furyl-2	:N-(trichlorométhane-sulfényl-1
	:	:	:benzimidazolyl-2) N-phényl car-
	:	:	:bamate de furyle-2
	Hydrogène :Phényle	:Thiènyle-2	:N-(trichlorométhane-sulfényl-1
	:	:	:benzimidazolyl-2) N-phényl car-
30	:	:	:bamate de thiènyle-2
	Hydrogène :Phényle	:Chloro-5	:N-(trichlorométhane-sulfényl-1
	:	:furyl-2	:benzimidazolyl-2) N-phényl car-
	:	:	:bamate de chloro-5 furyle-2
	Hydrogène :Phényle	:Pyridyl-4	:N-(trichlorométhane-sulfényl-1
35	:	:	:benzimidazolyl-2) N-phényl car-
	:	:	:bamate de pyridyle-4
	Hydrogène :Phényle	:Oxazolyl-4	:N-(trichlorométhane-sulfényl-1
	:	:	:benzimidazolyl-2) N-phényl car-

	:	:	: carbamate de oxazolyl-4
Hydrogène	: Phényle	: Thiazolyl-2	: N-(trichlorométhane-sulfényl-1
	:	:	: benzimidazolyl-2) N-phényl carb-
	:	:	: amate de thiazolyle-2
5	Hydrogène	: Phényle	: Thiazolyl-4
	:	:	: N-(trichlorométhane-sulfényl-1
	:	:	: benzimidazolyl-2) N-phényl carb-
	:	:	: amate de thiazolyle-4
10	Méthyl-5	: Phényle	: Méthyle
	:	:	: N-(Méthyl-5 trichlorométhane-
	:	:	: sulfényl-1 benzimidazolyl-2)
	15	Butyl-5	: Phényle
	:	:	: N-phényl carbamate de méthyle
	:	:	: N-(butyl-5 trichlorométhane-
		:	: sulfényl-1 benzimidazolyl-2)
	20	Chloro-5	: Phényle
	:	:	: N-phényl carbamate de méthyle
		:	: N-(chloro-5 trichlorométhane-
		:	: sulfényl-1 benzimidazolyl-2)
		:	: N-phényl carbamate de méthyle
	25	Phényl-5	: Phényle
	:	:	: N-(phényl-5 trichlorométhane-
		:	: sulfényl-1 benzimidazolyl-2)
		:	: N-phényl carbamate de méthyle
	Hydrogène	: Chloro-4	: Méthyle
		:	: N-(trichlorométhane-sulfényl-1
		:	: benzimidazolyl-2) N-(chloro-4
		:	: phényl) carbamate de méthyle
	30	Hydrogène	: Méthoxy-4
		:	: N-(trichlorométhane-sulfényl-1
		:	: benzimidazolyl-2) N-(méthoxy-4
		:	: phényl) carbamate de méthyle
	35	Hydrogène	: Nitro-2
		:	: N-(trichlorométhane-sulfényl-1
		:	: benzimidazolyl-2) N-(nitro-2
		:	: phényl) carbamate de méthyle
		Hydrogène	: Naphtyl-1
		:	: N-(trichlorométhane-sulfényl-1
		:	: benzimidazolyl-2) N-(naphtyl-1)
		:	: carbamate de méthyle
		Hydrogène	: Naphtyl-2
		:	: N-(trichlorométhane-sulfényl-1
		:	: benzimidazolyl-2) N-(naphtyl-2)
		:	: carbamate de méthyle
	35	Hydrogène	: Furyl-2
		:	: N-(trichlorométhane-sulfényl-1
		:	: benzimidazolyl-2) N-(furyl-2)
		:	: carbamate de méthyle

Hydrogène : Thiènyl-2:Méthyle	:	:	:N-(trichlorométhane-sulfényl-1
	:	:	:benzimidazolyl-2) N-(thiènyl-2)
	:	:	:carbamate de méthyle
Hydrogène : Pyridyl-2:Méthyle	:	:	:N-(trichlorométhane-sulfényl-1
	:	:	:benzimidazolyl-2) N-(pyridyl-2)
	:	:	:carbamate de méthyle
Hydrogène : Chloro-5 :Méthyle	:	:	:N-(trichlorométhane-sulfényl-1
: furyl-2	:	:	:benzimidazolyl-2) N-(chloro-5
	:	:	:furyl-2) carbamate de méthyle
	:	:	:

Exemple 51

N-(benzimidazolyl-2)-N-phenyl carbamate de méthyle

Dans 300 millilitres de chloroforme anhydre, on introduit 20,9 grammes (0,1 mole) d'anilino-2 benzimidazole ; on ajoute 8,4 grammes (0,1 mole) de bicarbonate de sodium sec en poudre fine puis, en agitant fortement, on introduit peu à peu 16,4 grammes (0,1 mole) de chloroformiate de thiazolyle-4. On agite pendant deux heures puis porte au reflux pendant deux heures ; on abandonne jusqu'au lendemain, élimine le chlorure de sodium par filtration et évapore le solvant au bain-marie sous pression réduite ; le résidu est lavé avec un peu de pentane et séché sous vide.

Siivant une variante du procédé ci-dessus, on remplace le bicarbonate de sodium par 1,01 grammes (0,1 mole) de triéthylamine, le solvant étant alors le benzène ou le dioxane.

Exemple 52

Le tableau ci-après indique les composés qui peuvent être obtenus lorsque le chloroformiate de méthyle est remplacé dans la réaction de l'exemple 51 par un autre ester chloroformique de formule générale Cl.CO.O.R'' .

30

<u>ester utilisé</u>	<u>Composé obtenu</u>
<u>Rⁿ</u>	
Ethyle	:N-(benzimidazolyl-2) N-phényl carbamate d'éthyle
Diméthylamino-2	:N-(benzimidazolyl-2) N-phényl carbamate de dimé-
éthyle	:thylamino-2 éthyle
Propyle	:N-(benzimidazolyl-2) N-phényl carbamate de propyle
Diméthylamino-3	:N-(benzimidazolyl-2) N-phényl carbamate de dimé-

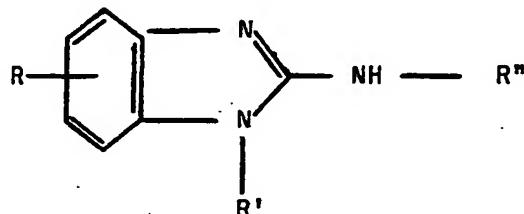
propyle	: thylamino-3 propyle
Butyle	: N-(benzimidazolyl-2) N-phényl carbamate de butyle
Méthoxy-2éthyle	: N-(benzimidazolyl-2) N-phényl carbamate de méthoxy-2 éthyle
5 Allyle	: N-(benzimidazolyl-2) N-phényl carbamate d'allyle
cyclohexyle	: N-(benzimidazolyl-2) N-phényl carbamate de cyclohexyle
benzyle	: N-(benzimidazolyl-2) N-phényl carbamate de benzyle
cyclohexylmé-	: N-(benzimidazolyl-2) N-phényl carbamate de cyclohexylmé
10 thyle	: xylméthyle
Méthyl-4	: N-(benzimidazolyl-2) N-phényl carbamate de méthyl-4
cyclohexyle	: cyclohexyle
Cinnamyle	: N-(benzimidazolyl-2) N-phényl carbamate de cinnamyle
phényle	: N-(benzimidazolyl-2) N-phényl carbamate de phényle
15 Méthoxy-4	: N-(benzimidazolyl-2) N-phényl carbamate de méthoxy-4
phényle	: 4 phényle
chloro-4phényle	: N-(benzimidazolyl-2) N-phényl carbamate de chloro-4phényle
Cyano-4phényle	: N-(benzimidazolyl-2) N-phényl carbamate de cyano-4phényle
20	: phényle
Nitro-2phényle	: N-(benzimidazolyl-2) N-phényl carbamate de nitro-2phényle
Furyl-2	: N-(benzimidazolyl-2) N-phényl carbamate de furyle-2
Thiènyle-2	: N-(benzimidazolyl-2) N-phényl carbamate de thiènyle-2
25	: 2
Chloro-5	: N-(benzimidazolyl-2) N-phényl carbamate de chloro-5
furyl-2	: furyle-2
Pyridyl-4	: N-(benzimidazolyl-2) N-phényl carbamate de pyridyle-4
oxazolyl-4	: N-(benzimidazolyl-2) N-phényl carbamate d'oxazolyle-4
30	: le-4
thiazolyl-2	: N-(benzimidazolyl-2) N-phényl carbamate de thiazolyle-2
thiazolyl-4	: N-(benzimidazolyl-2) N-phényl carbamate de thiazolyle-4
35	: :

Exemple 53

Le tableau ci-dessous indique les composés qui peuvent être obtenus

lorsque l'anilino-2 benzimidazole est remplacé dans la réaction de l'exemple 51 par un autre aminobenzimidazole de formule générale :

5



10

Aminobenzimidazole utilisé				Produit obtenu
	R	R'	R''	:
	Méthyl-5	:Hydrogène	:Phényle	:N-(méthyl-5 benzimidazolyl-2) N-
		:	:	:phényle carbamate de méthyle
15	Butyl-5	:Hydrogène	:Phényle	:N-(butyl-5 benzimidazolyl-2) N-
		:	:	:phényle carbamate de méthyle
	Chloro-5	:Hydrogène	:Phényle	:N-(chloro-5 benzimidazolyl-2) N-
		:	:	:phényle carbamate de méthyle
	Hydrogène	:Méthyle	:Phényle	:N-(méthyl-1 benzimidazolyl-2) N-
20		:	:	:phényle carbamate de méthyle
	Hydrogène	:Benzyle	:Phényle	:N-(benzyl-1 benzimidazolyl-2) N-
		:	:	:phényle carbamate de méthyle
	Hydrogène	:Hydrogène	:Chloro-4	:N-(benzimidazolyl-2) N-(chloro-4
		:	:phényle	:phényle) carbamate de méthyle
25	Hydrogène	:Hydrogène	:Méthoxy-4	:N-(benzimidazolyl-2) N-(méthoxy-4
		:	:Phényle	:phényle) carbamate de méthyle
	Hydrogène	:Hydrogène	:Nitro-2	:N-(benzimidazolyl-2) N-(nitro-2
		:	:phényle	:phényle) carbamate de méthyle
	Hydrogène	:Hydrogène	:Naphtyl-1	:N-(benzimidazolyl-2) N-(naphtyl-1)
30		:	:	:carbamate de méthyle
	Hydrogène	:Hydrogène	:Naphtyl-2	:N-(benzimidazolyl-2) N-(naphtyl-2)
		:	:	:carbamate de méthyle
	Hydrogène	:Hydrogène	:Furyl-2	:N-(benzimidazolyl-2) N-(furyl-2)
		:	:	:carbamate de méthyle
35	Hydrogène	:Hydrogène	:Thiènyle-2	:N-(benzimidazolyl-2) N-(thiènyle-2)
		:	:	:carbamate de méthyle
	Hydrogène	:Hydrogène	:Pyridyl-2	:N-(benzimidazolyl-2) N-(pyridyl-2)

	:		: carbamate de méthyle
Hydrogène	:Hydrogène	:Chloro-5	:N-(benzimidazolyl-2) N-(chloro-5
	:	:furyl-2	:furyl-2) carbamate de méthyle
Hydrogène	:Hydrogène	:Thiazolyl-2:N-(benzimidazolyl-2) N-(thiazo-	
5	:	:lyl-2) carbamate de méthyle	
Hydrogène	:hydrogène	:Oxazolyl-	:N-(benzimidazolyl-2) N-(oxazo-
	:	:2	:lyl-2) carbamate de méthyle
	:	:	
	:	:	

10

Exemple 54N-(benzimidazolyl-2) carbamate de diméthylamino-2 éthyle

Dans 250 millilitres d'eau, on introduit 278 grammes (1 mole) de sulfate de 5-méthylisothiourée ; on refroidit entre 0 et 2°C puis ajoute 152 grammes (1 mole) de chloroformiate de diméthylamino-2 éthyle ; on agite pendant 15 minutes en maintenant entre 0 et 2°C puis ajoute, peu à peu, une solution de soude caustique à 30% Bé jusqu'à ce que le pH soit voisin de 8 ; on constate une remontée de la température et on refroidit de façon à ne pas laisser dépasser 15°C ; on agite pendant 15 minutes lorsque l'addition est terminée puis on ramène le pH au voisinage de 5 au moyen d'acide acétique. On ajoute alors une solution constituée par 108 grammes (1 mole) d'orthophénylène-diamine dans un litre d'éthanol ; on chauffe progressivement en réglant la température de façon à permettre au méthylmercaptan formé dans la réaction de s'échapper sans formation d'une mousse trop abondante ; lorsque la température du reflux est atteinte et que le dégagement de méthylmercaptan a cessé ; on accorde le pH entre 8 et 9 au moyen d'ammoniac, évapore le maximum de solvant et place en glacière jusqu'au lendemain. Le produit formé est séparé par filtration et lavé avec un peu d'éthanol aqueux ; on recristallise dans l'éthanol aqueux et sèche sous pression réduite.

Exemple 55

Le tableau ci-après indique les composés qui peuvent être obtenus lorsque le chloroformiate de diméthylamino-2 éthyle est remplacé dans la réaction par un autre ester chloroformique.

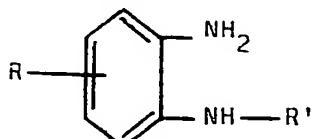
35

Chloroformiate utilisé	:	Composé obtenu
-chloroformiate de diméthylamino-:N-(benzimidazolyl-2) carbamate de		

3 propyle	:diméthylamino-3 propyle
-Chloroformiate de diéthylamino-2:N-(benzimidazolyl-2) carbamate de éthyle	:diéthylamino-2 éthyle
-chloroformiate de diméthylamino :N(benzimidazolyl-2) carbamate de	
5. -4 butyle	:diméthylamino-4 butyle
-chloroformiate de pipéridino-2 :N-(benzimidazolyl-2) carbamate de éthyle	:pipéridino-2 éthyle
-chloroformiate de diméthylamino :N-(benzimidazolyl-2) carbamate de -4 butyle	:diméthylamino-4 butyle
10 -chloroformiate de pipéridino-2 :N-(benzimidazolyl-2) carbamate de éthyle	:pipéridino-2 éthyle
-chloroformiate de pipéridino-3 :N-benzimidazolyl-2) carbamate de propyle	:pipéridino-3 propyle
-chloroformiate de pyrrolidino-2 :N-(benzimidazolyl-2) carbamate de	
15 éthyle	:pyrrolidino-2 éthyle
-chloroformiate de pyrrolidino-3 :N-(benzimidazolyl-2) carbamate de propyle	:pyrrolidino-3 propyle
-chloroformiate de morpholino-2 :N-(benzimidazolyl-2) carbamate de éthyle	:morpholino-2 éthyle
20 -chloroformiate de morpholino-3 :N-(benzimidazolyl-2) carbamate de propyle	:morpholino-3 propyle
-chloroformiate de (méthyl-4 pipérazinyl-1)-2 éthyle	:N-(benzimidazolyl-2) carbamate de (méthyl-4 pipérazinyl-1)-2 éthyle
-chloroformiate d'(éthyl-4	:N-(benzimidazolyl-2) carbamate de
25 pipérazinyl-1)-2 éthyle	:(éthyl-4 pipérazinyl-1)-2 éthyle
-chloroformiate de diméthylamino-2 propyle	:diméthylamino-2 propyle
	:

Exemple 56

30 Le tableau ci-après indique les composés qui peuvent être obtenus lorsque l'orthophénylène-diamine est remplacée dans la réaction par une autre orthophénylène diamine de formule générale :



Orthophénylène-diamine utilisée			Composé obtenu
5	R	R'	
	:	:	
	butyl-4	:Hydrogène	:N-(butyl-4 benzimidazolyl-2)
		:	:carbamate de diméthylamino-2 éthy-
		:	:le
10	méthyl-4	:Hydrogène	:N-(méthyl-5 benzimidazolyl-2)
		:	:carbamate de diméthylamino-2
		:	:éthyle
	diméthyl-4,5	:Hydrogène	:N-(diméthyl-4,5 benzimidazolyl-2)
		:	:carbamate de diméthylamino-2 éthy-
15		:	:le
	chloro-4	:Hydrogène	:N-(chloro-5 benzimidazolyl-2)
		:	:carbamate de diméthylamino-2 éthy-
		:	:le
	dichloro-4,5	:Hydrogène	:N-(dichloro-4,5 benzimidazolyl-2)
20		:	:carbamate de diméthylamino-2 éthy-
		:	:le
	éthoxy-4	:Hydrogène	:N-(éthoxy-5 benzimidazolyl-2)
		:	:carbamate de diméthylamino-2 éthy-
		:	:le
25	phényl-4	:Hydrogène	:N-(phényl-5 benzimidazolyl-2)
		:	:carbamate de diméthylamino-2 éthy-
		:	:le
	Hydrogène	:Méthyl	:N-(méthyl-1 benzimidazolyl-2)
		:	:carbamate de diméthylamino-2 éthy-
30		:	:le
	Hydrogène	:Butyl	:N-(butyl-1 benzimidazolyl-2)
		:	:carbamate de diméthylamino-2 éthy-
		:	:le
	Hydrogène	:Benzyl	:N-(benzyl-1 benzimidazolyl-2)
35		:	:carbamate de diméthylamino-2 éthy-
		:	:le
	Butyl-4	:Méthyl	:N-(butyl-5 méthyl-1 benzimidazolyl
		:	:-2) carbamate de diméthylamino-2

70 03249

71

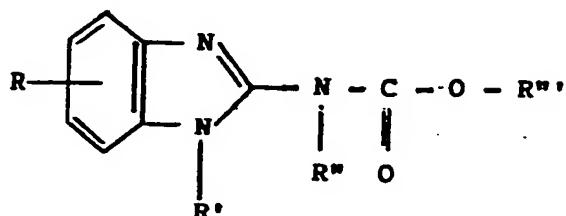
2046114

chloro-4	:	éthyle
	:	Méthyl
	:	:N-(chloro-5 méthyl-1 benzimidazo-
	:	lyl-2) carbamate de diméthylamino
	:	:-2 éthyle
	:	:

REVENDEICATIONS

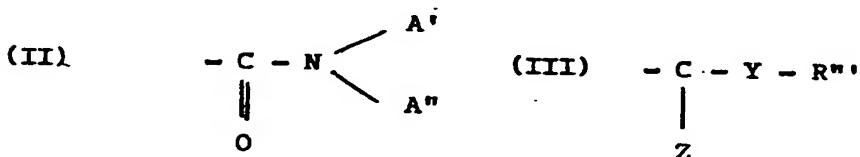
1° Produits industriels nouveaux constitués par les composés définis par la formule général (I) suivante :

5



10 dans laquelle R représente une à quatre substitutions facultatives pouvant être un ou des halogènes et/ou un ou des restes alcoyle et/ou aryle et/ou un ou des groupes alcoxy et/ou alcoylthio et/ou cyano et/ou nitro ;

R' représente un atome d'hydrogène ou un reste alcoyle ou alcényle
 15 ou aryle ou aralcoyle, ou un groupe méthylthio ayant ses atomes d'hydrogène remplacés par des halogènes quelconques semblables ou différents, ou un reste éthylthio ou vinylthio dont au moins deux atomes d'hydrogène sont remplacés par des halogènes semblables ou différents, ou un groupe suivant l'une des formules générales (II) ou (III) suivante :



25 dans lesquelles A' représente un reste alcoyle, alcényle, aralcoyle, aralcényle, cycloalcoyle, cycloalcoylalcoyle, aryle, hétéroaryl ou hétéroaralcoyle, ces restes pouvant, facultativement, porter un ou des halogènes et/ou un ou des groupes alcoxy et/ou nitro et/ou cyano ou un groupe dialcoylamino ou un reste hétérocyclique
 30 azoté rattaché par son atome d'azote, ce reste hétérocyclique pouvant contenir, facultativement, un chaînon oxygène ou un deuxième chaînon azote et porter un ou des restes alcoyle et/ou cycloalcoyle contenant un à douze atomes d'azote ; A'' représente un atome d'hydrogène ou un reste alcoyle léger ; A' et A'' peuvent aussi représenter ensemble un groupe hydrocarboné divalent, saturé ou non, ou un groupe hétéro-carboné comportant un atome de soufre, d'oxygène ou d'azote, les dits groupes pouvant, facultativement, porter un ou des restes alcoyle et/ou cycloalcoyle contenant un à douze atomes d'azote ; Y et Z sont semblables ou différents et représentent
 35 chacun un atome de soufre ou d'oxygène ; R''' représente un reste

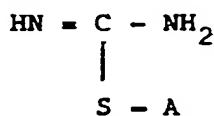
alcoyle, alcényle, aralcoyle, aralcényle, phényle, naphtyle, cycloalcoyl, cycloalcoylalcoyle, furyle, thiènyle, pyridyle, thiazolyle, xazolyle, isothiazolyl, isoaxazolyle ou thiadiazolyle pouvant facultativement, porter un ou plusieurs substituants 5 choisis parmi les halogènes et/ou les restes alcoyle et/ou phényle et/ou les groupes alcoxy et/ou alcoylthio et/ou cyano et/ou nitro et/ou dialcoylamino.

R" représente un atome d'hydrogène ou un reste alcoyle ou un reste aryle tel qu'un reste phényle ou naphtyle ou hétéroaryle tel qu'un 10 reste furyle, thiènyle, pyridyle, thiazolyle, oxazolyle, isothiazolyle, isoaxazolyle ou thiadiazolyle, pouvant, facultativement porter un ou plusieurs substituants choisis parmi les halogènes et/ou les restes alcoyle et/ou phényle et/ou les groupes alcoxy et/ou alcoylthio et/ou cyano et/ou nitro.

15 R'" représente un reste alcoyles, alcényle, aralcoyle, aralcényle, cycloalcoyle, cycloalcoylalcoyle, phényle, naphtyle, furyle, thiènyle, pyridyle, thiazolyle, oxazolyle, isothiazolyle, isoaxazolyle ou thiadiazolyle pouvant, facultativement, porter un ou plusieurs substituants choisis parmi les halogènes et/ou les restes 20 alcoyle et/ou phényle et/ou les groupes alcoxy et/ou alcoylthio et/ou cyano et/ou nitro et/ou dualcoylamino ou un reste hétérocyclique azoté relié par un atome d'azote, ce dernier reste pouvant contenir un chaïnon oxygène, ou un deuxième chaïnon azote et porter un ou des restes alcoyle et/ou cydoalcoyle contenant un à 25 deux atomes de carbone.

Lorsque R" représente un atome d'hydrogène ou un reste alcoyle non substitué, R'" est obligatoirement un des restes hétéroaryles cités, substitué ou non, ou l'un des autres restes cités à la condition qu'il porte au moins un substituant azoté, cette obligation 30 étant exclue lorsque R' représente un groupe défini par la formule (II) dans laquelle A' est un reste portant un substituant azoté ou dans laquelle A' et A" forment ensemble un groupe divalent hétérocarboné substitué ou non.

2° Procédé de fabrication suivant lequel on fait agir, en présence 35 d'une base, une S-alcoylisothiourée, ou l'un de ses sels, de formule IV suivante :



40 dans laquelle A est un reste alcoyle léger, sur un ester halofor-

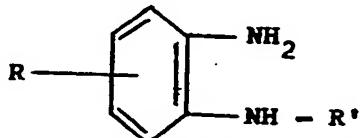
mique de formule (V) suivante :



5 dans laquelle X est un halogène, R'' étant tel qu'il est dit dans la première revendication ; le produit de la réaction est mis à réagir en présence d'un acide sur une orthophénylène-diamine de formule générale VI suivante :

10

(VI)

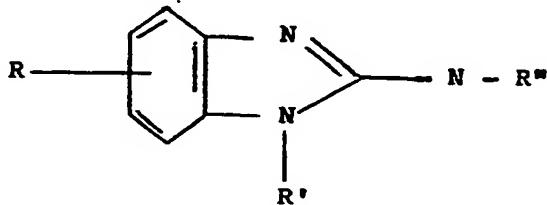


dans laquelle R et R' sont comme il est dit dans la première revendication.

15 3° Procédé de fabrication consistant dans l'action d'un ester halogénoformique de formule générale V, sur un amino-2 benzimidazole défini par la formule générale VII suivante :

20

(VII)



dans laquelle R, R' et R'' sont tels qu'il est dit ci-dessus.

25 4° Procédé de fabrication consistant dans l'action d'un dihalogénure de carbonyle, tel que le phosgène, sur un amino-benzimidazole tel qu'il est défini dans la revendication 1, cette action étant suivie de celle d'un composé hydroxylé de formule générale R''-OH dans laquelle R'' est comme il est dit dans la première revendication.

5° Procédé de fabrication consistant dans l'action d'un ester halogénoformique de formule générale V, sur la cyanamide ou sur un sel alcalin, alcalinoterreux ou de magnésium, l'opération étant conduite en milieu aqueux basique ou neutre entre la température 35ambiante et celle de l'ébullition du milieu et étant suivie de l'action d'une orthophénylène-diamine de formule VII, cette action ayant lieu en milieu acide entre 40° C et la température d'ébullition du milieu.

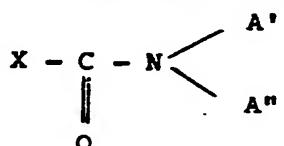
6° Procédé de fabrication consistant dans l'action d'un halogénur de méthane, éthane ou éthylène-sulfényle halogéné sur un benzimidida-

z le défini par la formule 1 dans laquelle R' est un atome d'hydrogène.

7° Procédé de fabrication consistant dans l'action d'un isocyanate de formule générale A' - N=C=O dans laquelle A est comme il est dit dans la première revendication, sur un composé défini par la formule 1 dans laquelle R" est un atome d'hydrogène.

8° Procédé de fabrication consistant dans l'action d'un halogénure de carbamoyle de formule générale suivante :

10



dans laquelle X est un halogène et A et A" étant comme il est dit pour la formule II, sur un composé défini par la formule générale I dans laquelle R' est un atome d'hydrogène.

9° Procédé de fabrication consistant dans l'action d'un dihalogénure de carbonyle, tel que le phosgène, sur un composé défini par la formule générale I dans laquelle R' est un atome d'hydrogène, cette action étant suivie de celle d'un composé de formule générale A'-NH-A" dans laquelle A' et A" sont comme il est dit pour la formule II.

10° Procédé de fabrication suivant lequel on fait agir un thioester halogénoformique de formule générale X-CZ-Y-R"', X étant un halogène et R"', Y et Z étant comme il est dit pour la formule III, sur un ester benzimidazole-carbamique défini par la formule I dans laquelle R' est un atome d'hydrogène.

11° Procédé de fabrication suivant lequel on fait agir un dihalogénure de carbonyle, tel que le phosgène, ou de carbothioyle, tel que le thiophosgène, sur un ester N-(benzimidazolyl-2) carbamique conforme à la formule générale I dans laquelle R' est un atome d'hydrogène, cette action étant suivie de celle d'un composé de formule générale R'''-YH dans laquelle R''' et Y sont tels qu'il est dit à propos de la formule III.

12° Procédé de fabrication correspondant à l'un des procédés des revendications 3 à 11 caractérisé par l'emploi d'un liquide inerte comme solvant ou support des réactifs mis en oeuvre.

13° Procédé de fabrication correspondant à l'un des procédés des revendications 6, 8, 9, 10 et 11 caractérisé par l'emploi d'un accepteur d'acide pouvant être une base minérale ou une base azotée tertiaire.

14° Procédés de fabrication correspondant aux revendications 6, 8, 9, 10 et 11 caractérisé par l'emploi d'un dérivé N-métallique du composé (benzimidazolyl-2) carbamique t, n tamment, d'un dérivé alcalin.

5 15° Utilisation des produits définis dans la revendication 1 en tant qu'agents de désinfection et comme agents de lutte à usages pharmaceutiques, vétérinaires, agricoles ou industriels contre les champignons parasites du bois, des plantes, de l'homme, de l'animal, des aliments et des matériaux divers, contre les bactéries, 10 contre les plantes adventrices, contre les acariens, contre les insectes contre les nématodes et contre les helminthes.

16° Compositions liquides, plastiques ou solides destinées aux applications dites dans la revendication 15 et contenant un ou plusieurs des produits définis dans la revendication 1.

15 17° Compositions conformes à la revendication 16 caractérisées en ce qu'elles sont destinées au traitement des fruits en général et des agrumes en particulier.